Diss. chem.
25/94

Jahresber. Chem. 25/94

Ueber Einwirkung

von

Aethylenbromid, Propylenbromid, Isobutylenbromid, Pseudobutylenbromid und Amylenbromid

auf

Trimethylamin.

INAUGURAL-DISSERTATION

vorgelegt

der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Marburg

behufs

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von

G. KLEINE

aus Dachtmissen (Hannover).

Bayerische Staatsbibliothek MÜNCHEN

Marburg 1893.

Die Arbeit ist als Dissertation von der Facultät angenommen
am 11. Februar 1893.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Bayerische
Staatsbibliothek
MÜNCHEN

Den klassischen Arbeiten von A. W. v. Hofmann, welcher den ersten Aufschluss über die Aminbasen überhaupt gab, ist im Wesentlichen die Kenntniss des Verhaltens der tertiären Monamine gegen Chlor-, Brom- und Jodalkyle zu verdanken.

Beide Verbindungen vereinigen sich hiernach direct zu Chloriden, Bromiden oder Jodiden der quaternären Ammoniumbasen. Eine Ausnahme hiervon macht, so weit es bis jetzt bekannt ist, nur das Capryljodid, welches nach den Angaben von H. und A. Malbot[1]) mit Trimethylamin vier Produkte liefert, nämlich Dimethylamin, Tetramethylammoniumjodid, Trimethylaminjodhydrat und Caprylen.

Wesentlich anders verhalten sich die Monohalogensubstitutionsverbindungen der Aethylene gegen tertiäre Aminbasen.

Die Angaben von Weiss,[2]) dass Vinylbromid C^2H^3Br sich mit Trimethylamin zu Neurinbromid $C^2H^3N\ (CH^3)^3\ Br$ addiren soll, werden durch die wiederholten Versuche von Bode[3]) bestritten. Die Angabe des Letzteren gewinnt noch durch die Einwirkungsweise von Homologen

---

1) H. u. A. Malbot (B. Par. [3] 6. 845—47.
2) J. Weiss, Inaugural-Dissert. Erlangen 87.
3) Annal. d. Ch. Bd. 267.

an grösserer Wahrscheinlichkeit, denn nach den Berichten E. Rebouls[1]) verbinden sich ebenfalls weder das α-Monobrompropylen $CH^3 - CBr = CH^2$, noch das β-Monobrompropylen $CH^3 - CH = CHBr$ mit Triaethylamin, wogegen das dritte isomere, das Allylbromid $CH^2Br - CH = CH^2$ unter heftiger Reaction das Triaethylallylammoniumbromid $BrN(C^2H^5)^3(C^3H^5)$ bildet. Auch Partheil[2]) hat letztere Reaction des Allylbromids auf Trimethylamin bestätigen können.

Reboul führt dieses verschiedene Verhalten der Isomeren auf die Stellung des Bromatoms zurück. Während dasselbe beim α- u. β-Monobrompropylen in eine CH^2 resp. CH-Gruppe substituirend eingetreten ist, hat es bei den Halogenwasserstoffaethern der einatomigen, primären Alcohole und im Allylbromid in einer CH^3-Gruppe substituirend gewirkt.

Daher kann es auch nicht verwundern, dass das Vinylbromid, dem die Constitutionsformel $CH^2 = CHBr$ zukommt, Trimethylamin nicht addirt.

Für die Behauptung, dass das Halogen bei den Monohalogensubstitutionsprodukten der Olefine als CH^2h-Gruppe vorhanden sein muss, um addirend wirken zu können, werde ich im Laufe der Arbeit noch einen weiteren Beweis bringen.

Ueber die Einwirkung der Halogenadditionsproducte der Olefine liegen bis jetzt nur sehr wenige Angaben vor.

Auch hier war es A. W. v. Hofmann, der die ersten Untersuchungen über das Verhalten von Trimethylamin und Aethylenbromid ausführte und aus diesen beiden Componenten einen sehr reactionsfähigen Körper, das Trimethylaminaethylenbromid oder Monobromaethyltrimethylammoniumbromid $C^2H^4BrN(CH^3)^3$ darstellte.

$$C^2H^4BrN(CH^3)^3$$
$$|$$
$$Br$$

Dieser interessante Körper hat wegen seiner grossen Reactionsfähigkeit später das Baumaterial zu einer Reihe

---

1) E. Reboul C. r. 92. 1422—24.
2) A. Partheil. Inaugural-Dissertation. Marburg 1890.

von Arbeiten geliefert, welche im Laufe der letzten Jahre aus dem pharmac.-chem. Institute zu Marburg hervorgingen, welche uns genauere Kenntniss zweier in der Natur, sowohl im Pflanzen- als auch im Thierreich ziemlich häufig vorkommender Verbindungen, des nicht giftigen Cholins und des äusserst giftigen Neurins verschafften.

Das Cholin oder Trimethyloxaethylammoniumhydroxyd erhielt Bode[1]) durch längeres Kochen des Trimethylaminaethylenbromids mit 2 Molekülen Silbernitrat, indem hierdurch im Widerspruch mit den Angaben A. W. v. Hofmann's auch das am Kohlenstoff gebundene Bromatom gegen Hydroxyd eliminirt wird.

Das Neurin oder Trimethylvinylammoniumhydroxyd entsteht dagegen nach den Angaben v. Hofmann's durch Behandeln des Trimethylaminaethylenbromids mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd. Das am Stickstoff befindliche Bromatom wird hierbei durch Hydroxyl ersetzt, das Brom der Seitenkette dagegen als Bromwasserstoff abgespalten. Auf die in dem Neurin vorhandene doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome ist wohl hauptsächlich die starke giftige Wirkung dieses unter Umständen in Nahrungsmitteln etc. vorkommenden Körpers zurückzuführen. Es ist erklärlich, dass diese Nahrungsmittel, welche zuvor nicht giftig waren, nach längerem Aufbewahren solche Eigenschaften zeigten, wenn man die Thatsache in Erwägung zieht, dass sich die wenig beständigen Lecithine oder Protagone unter Abspaltung der Glycerinphosphorsäure und der Fettsäure-Reste in Cholin zersetzen, und letzteres seinerseits unter Wasserabspaltung in Neurin übergeht.

Da sich bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Trimethylamin eine sehr reactionsfähige Verbindung ergiebt, so lag es nahe, auch Homologe des Aethylenbromids auf Trimethylamin einwirken zu lassen. Nach dieser Richtung hin haben sich besonders Roth, Weiss und Partheil beschäftigt, und zwar zunächst mit dem Studium des Verhaltens des Trimethylenbromids $CH^2Br - CH^2 - CH^2Br$ zum

---

1) Bode, Annal. d. Chem. Bd. 267. 272.

Trimethylamin. Roth [1]) erhielt bei der Einwirkung dieses Bromids das Hexamethyltrimethylendiaminbromid $\begin{matrix} C^3H^6 \\ (CH^3)^6 \end{matrix}\!\!>\!N^2Br^2$, einen Körper, welcher auf ein Molekül Bromid 2 Moleküle Base addirt hat. Weiss und Partheil bestätigen diese Bildung, erhielten aber zugleich auch ein Homologes von dem von A. W. v. Hofmann dargestellten Trimethylaminaethylenbromid, von welchem ausgehend sie zu einem Homocholin gelangten.

Das zweite Homologe, das dem Trimethylenbromid isomere Propylenbromid haben Weiss und Roth nicht mit Trimethylamin addiren können, sondern stets nur bromwasserstoffsaures Trimethylamin erhalten, wie es diesen Forschern auch nicht gelang, das Aethylidenchlorid und Aethylidenbromid analog dem Aethylenbromid mit Trimethylamin zu vereinigen.

Dieses abweichende Verhalten werde ich an der Hand der von mir erzielten Resultate am Schlusse der Arbeit durch die Constitution dieser Körper zu begründen suchen.

O. Schmiedeberg und E. Harnack [2]) haben wässeriges Trimethylamin und käufliches Amylenbromid bei 50—60° einige Tage auf einander einwirken lassen und das Product in wässeriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt. Diese so erhaltene Base ist dann mit Salzsäure neutralisirt und aus ihren Platin- und Goldverbindungen als Valeryltrimethylammoniumchlorid characterisirt.

Weitere Versuche sind mit den Homologen des Aethylenbromids noch nicht angestellt, daher unternahm ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professors Dr. E. Schmidt, nachstehende Arbeit, indem ich mich mit dem Studium der Einwirkung des Isobutylenbromids und Pseudobutylenbromids, dann des Aethylenbromids, des Propylenbromids und zum Schluss des Amylenbromids auf Trimethylamin unter verschiedenen Bedingungen beschäftigte.

---

1) F. Roth, Ber. d. chem. Ges. 1881. 1351—52.

2) Schmiedeberg u. E. Harnack, Arch. f. experiment. Path. und Pharm. Bd. 6.

I. Einwirkung von Isobutylenbromid auf Trimethylamin.

Als Ausgangsmaterial verwandte ich zu diesen Versuchen käufliches Isobutylenbromid und 33% absolut-alcoholische Trimethylaminlösung, welche nach dem Verfahren von Partheil[1]) aus käuflichem, rohem Trimethylaminchlorhydrat dargestellt wurde.

Von der Annahme ausgehend, dass sich Isobutylenbromid ebenso verhalten werde, wie das Aethylenbromid, also ein Molekül Aethylenbromid ein Molekül Trimethylamin addiren würde, versetzte ich Isobutylenbromid und 33% absolut-alcoholische Trimethylaminlösung, letztere in etwas mehr als aequimolecularem Verhältnisse, in einer Druckflasche im Wasserbade drei Stunden lang in Reaction.

Nach Verlauf dieser Zeit hatten sich in der gelbbraun gefärbten Flüssigkeit wohl ausgebildete Krystalle in grosser Menge abgeschieden. Diese wurden auf einem Saugfilter von der stark alkalisch reagirenden Mutterlauge befreit, mit absolutem Alcohol nachgewaschen und aus Alcohol umkrystallisirt.

Das Salz besitzt kein Krystallwasser. Den Bromgehalt bestimmte ich nach der Volhard'schen Methode. 0,4130 des bei 100° getrockneten Salzes wurden nach dem Lösen in Wasser mit 50 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitrat versetzt, und der Ueberschuss an $AgNO^3$ mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammon unter Anwendung von Eisenalaun als Indicator ermittelt, wozu 20,6 ccm erforderlich, mithin 29,4 ccm Silbernitrat gebunden waren.

0,4130 des Salzes enthielten daher 0,2352 Br = 56,94% Br.

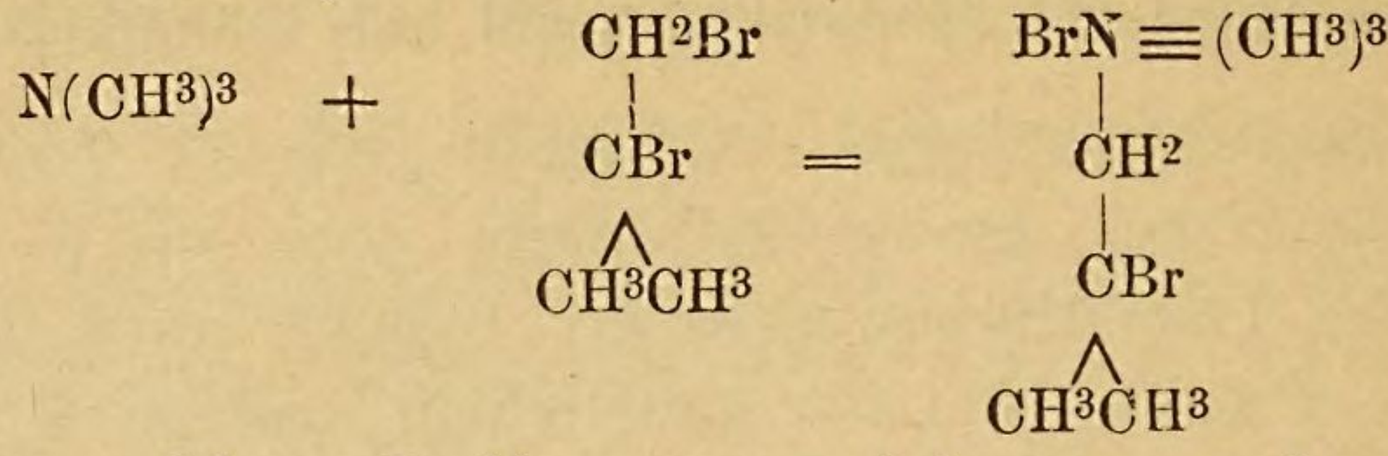
Gefunden	Berechnet für $N(CH^3)^3HBr$
56,94%	57,14% Br.

Es ist mithin obiges Salz ohne Zweifel als bromwasserstoffsaures Trimethylamin anzusprechen.

---

1) Partheil, Ann. 267, pag. 254.

Ein Additionsproduct konnte nach der Gleichung



daher unter obigen Bedingungen nicht entstanden sein.

Ich versuchte nun den erwarteten Körper bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten.

Das in demselben molecularen Verhältnisse wie oben bereitete Gemisch hatte sich nach etwa acht Tagen gelblich gefärbt. Nach 3 Wochen schieden sich Krystalle ab, die nach dem Umkristallisiren durch ihren Bromgehalt wieder als bromwasserstoffsaures Trimethylamin characterisirt wurden.

Nach obigen Versuchen wird daher weder bei 100°, noch bei gewöhnlicher Temperatur ein directes Additionsprodukt der Formel $N(CH^3)^3C^4H^8Br^2$, sondern stets bromwasserstoffsaures Trimethylamin, und zwar langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100° gebildet.

Die alcoholische Trimethylaminlösung verhält sich hierbei somit wie alcoholische Kalilauge, welche ja aus den Halogenadditionsprodukten der Aethylenreihe Halogenwasserstoff abspaltet und sie hierdurch in Monohalogensubstitutionsproducte der Olefine verwandelt.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass sich das gebildete Isocrotylbromid unter obigen Bedingungen mit Trimethylamin unter Bildung von Isocrotyltrimethylammoniumbromid vereinigt haben könnte. Um mir hierüber Gewissheit zu verschaffen, stellte ich mir zuerst aus Isobutylenbromid mit alcoholischer Kalilauge durch zweistündiges Erhitzen am Rückflusskühler das Isocrotylbromid dar. Die Flüssigkeit wurde von dem ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und mit Wasser im Scheidetrichter gemischt, wodurch sich das Bromsubstitutionsproduct ölartig abschied. Letzteres wurde gewaschen, zuerst mit geschmolzenem Chlorcalcium, dann mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat vollständig entwässert und schliesslich nach der Rectification mit alko-

holischer Trimethylaminlösung in einer Druckflasche sechs Stunden lang im Wasserbade erwärmt.

Selbst nach längerem Stehen in der Kälte waren in der gelblich-braun gefärbten Flüssigkeit keine Krystalle bemerkbar, auch verblieb nach dem Abdunsten im Wasserbade an den Wandungen nur ein ganz geringer öliger Rückstand, welcher nicht weiter untersucht werden konnte.

Auch durch mehrstündiges Erhitzen auf 160° im zugeschmolzenen Glasrohre gelang es nicht, Isocrotylbromid und Trimethylamin zu vereinigen.

Auffallend war mir hierbei, dass keine Abspaltung von Bromwasserstoff stattgefunden hatte, denn E. Reboul[1]) giebt an, dass α- u. β-Monobrompropylen mit Triaethylamin schon bei 100° Allylen unter Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Triaethylamin liefere. Isocrotylbromid verhält sich daher nicht wie sein nächst niederes Homologes. A. Butlerow[2]) berichtet auch, dass selbst durch höchst concentrirtes Kali Isocrotylbromid bei 130° nicht angegriffen wird.

Es stellt sich demnach das Isocrotylbromid in seinem Verhalten gegen Trimethylamin dem Vinylbromid C^2H^3Br an die Seite. Entgegen der Angabe von Weiss,[3]) dass durch Einleiten von Vinylbromid in alcoholische Trimethylaminlösung das bromwasserstoffsaure Salz des Trimethylvinylammoniumhydroxyds erhalten werden könne, hat Bode[4]) bei der Wiederholung der Weiss'schen Versuche gefunden, dass Vinylbromid und Trimethylamin in einer Druckflasche auf 40—50° erwärmt, ebenfalls nach dem Abdunsten im Wasserbade nur einen geringen öligen, braun gefärbten Rückstand ergaben, welcher mit Hülfe des Platinsalzes nicht als Neurin charakterisirt werden konnte.

Ebensowenig wie mit Trimethylamin vermag ja das Vinylbromid, wie A. W. v. Hofmann nachgewiesen hat, sich mit Ammoniak zu Vinylamin zu verbinden.

---

1) E. Reboul. C. r. 92. 1422—24.
2) A. Butlerow. Z. 1870. 524.
3) J. Weiss, Inaugural-Dissertation. Erlangen 1887.
4) J. Bode. Ann. 267. pag. 275.

Auch nach den Untersuchungen von Reboul[1]) sollen sich von den drei Isomeren des Monobrompropylens nur das Allylbromid mit Trimethylamin vereinigen, während das α- u. β-Monobrompropylen keine Additionsproducte liefern.

Nach diesen negativen Erfolgen, das Trimethylamin in aequimolecularem Verhältnisse sowohl mit Isobutylenbromid als auch mit Isocrotylbromid durch directe Addition zu vereinigen, erwärmte ich ein Gemisch von Isobutylenbromid mit etwas mehr als zwei Molekülen alcoholischer Trimethylaminlösung in einer Druckflasche sechs Stunden im Dampfbade.

Die in der gelblichbraun gefärbten, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einem Saugfilter gesammelt, mit absolutem Alcohol nachgewaschen und aus Alcohol umkrystallisirt.

Ein Wassergehalt war durch Trocknen bei 100° nicht zu constatiren.

Zur Analyse des Salzes begnügte ich mich mit einer Brombestimmung auf maassanalytischem Wege.

0,4400 des bei 100° getrockneten Salzes gebrauchten unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator 31,2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitrat = 0,2521 Br = 57,29% Br.

Gefunden	Berechnet für $N(CH^3)^3HBr$
57,29% Br	57,14% Br

Es hatte sich somit auch bei diesen Versuchen, ebenso wie bei den früheren, wieder bromwasserstoffsaures Trimethylamin gebildet.

Die vom bromwasserstoffsauren Trimethylamin abfiltrirte Flüssigkeit wurde behufs Isolirung anderer Reactionsproducte im Wasserbade eingedampft.

Da ich hierbei einen die Olefine characterisirenden Geruch wahrnahm, und der Verdampfungsrückstand auch verhältnissmässig gering war, so destillirte ich das Filtrat eines neuen Einwirkungsproduktes aus etwa 100 gr Isobutylenbromid aus dem Wasserbade mit Hülfe eines Liebig'schen Kühlers ab, indem ich die Vorlage mit wenig Alco-

---

1) E. Reboul. Chem. Centralbl. 1881. (C. r. 92. 1422—24).

hol beschickte, um das entweichende Trimethylamin aufzufangen. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis nur noch wenige Tropfen übergingen. In dem Destillate konnten ausser Trimethylamin noch Bromverbindungen der Aethylenreihe enthalten sein, da ja zur Bildung von $N(CH^3)^3HBr$ Bromwasserstoff vom Isobutylenbromid abgespalten sein musste.

Beim Vermischen des farblosen Destillats mit viel Wasser zeigte sich auch in der That eine starke, milchige Trübung. Nach etwa zwölf Stunden hatten sich zwei scharf abgegrenzte, klare Schichten gebildet. Von den mittelst Scheidetrichter getrennten Flüssigkeiten wurde zunächst die wässerige Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlornatrium versetzt, wodurch jedoch eine weitere Abscheidung einer Halogenverbindung nicht mehr erzielt wurde. Es wurde die Flüssigkeit daher nur zur Wiedergewinnung des salzsauren Trimethylamins verwendet.

Um zur Analyse der ausgeschiedenen Butylenverbindung übergehen zu können, wurde dieselbe zuvor mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert, dann mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat behandelt und schliesslich rectificirt.

Die grösste Menge ging bei $90-92^0$ über, ein Siedepunkt, welcher mit dem vom Isocrotylbromid zusammenfällt.

Eine von obigem Destillat ausgeführte Brombestimmung lieferte folgende Daten.

0,6198 Isocrotylbromid mit salpetersaurem Silber und rauchender Salpetersäure vier Stunden auf 160^0 im zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt, gaben 0,8701 Ag Br = 0,3702 Br = $59,72\,^0/_0$ Br.

Gefunden	Berechnet für $C^4 H^7 Br$
$59,72\,^0/_0$ Br	$59,25\,^0/_0$ Br.

Obiges Destillat ist mithin nach dem Siedepunkte und Bromgehalte als Isocrotylbromid CH Br = $C\begin{matrix}<^{CH^3}_{CH^3}\end{matrix}$ anzusprechen.

Durch Ueberführung des Aethylalcohols, welcher ja den grössten Theil des Destillates bildete, durch Benzoylchlorid in benzoesauren Aethylaether konnte ich durch nach-

folgende Destillation eine grössere Ausbeute von Isocrotylbromid nicht erzielen.

Hierauf ging ich zur Charakterisirung des braunen, flüssigen Destillationsrückstandes über. In demselben hatten sich nach zwölf Stunden noch Krystalle von $N(CH^3)^3 H Br$ ausgeschieden. Das Filtrat hiervon wurde im Wasserbade dann noch weiter eingeengt, und der verbleibende braune Rückstand über Schwefelsäure aufbewahrt. Es resultirte ein brauner Krystallbrei, welcher in absolutem Alcohol unter Zurücklassung von bromwasserstoffsaurem Trimethylamin leicht löslich war. Das Filtrat wurde dann wieder eingedampft und mit dem Rückstande nach dem Erkalten und Erstarren dieselbe Manipulation so oft wiederholt, bis nur noch ganz geringe Mengen des Trimethylaminsalzes ungelöst zurückblieben. In Wasser, Alcohol, Chloroform ist das Einwirkungsprodukt leicht löslich, unlöslich in Aether. Ueber Schwefelsäure aufbewahrt, wird der syrupartige Rückstand nach mehreren Wochen ganz fest, ist aber äusserst hygroscopisch, so dass sich derselbe nicht zur directen Analyse eignet.

Ich war daher genöthigt, mir die Platin- und dann die Golddoppelverbindung dieses Reactionsproduktes darzustellen. Zu diesem Behufe löste ich dasselbe in Wasser und behandelte das klare, braungefärbte Filtrat mit überschüssigem Chlorsilber. Nach Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid resultirt dann eine Platindoppelverbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser das Isocrotyltrimethylammoniumplatinchlorid

$$\left[C^4H^7 N(CH^3,^3 \atop Cl\right]^2 P\,tCl^4 + H^2O$$

in breiten, langen, orangefarbigen Blättchen liefert, die sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind. Aus der Mutterlauge wurde dann nach weiterem Abdunsten noch eine zweite und dritte Krystallisation erhalten, welche in ihrer Form der ersten glichen.

Durch anhaltendes Trocknen bei 100^0 war es mir nicht möglich, ein constantes Gewicht zu erzielen, weshalb ich die Temperatur auf $115—120^0$ steigerte. Hierdurch erhielt ich bessere Resultate. **0,2053** des Platinsalzes verloren so getrocknet $0{,}0057\,H^2O = 2{,}77\,\%\,H^2O$ und

ergaben 0,0610 Pt = 29,71 % Pt. **0,2012** verloren bei 115 — 120° 0,0055 H^2O = 2,73 % H^2O und ergaben 0,0597 Pt = 29,67 % Pt.

Gefunden		Berechnet für $\left[C^4H^7N(CH^3)^3\right]^2 PtCl^4 + H^2O$
I	II	
Pt 29,71 %	29,67 %	Pt = 29,76 %
H^2O 2,77 %	2,73 %	H^2O = 2,75 %

Aus diesen angewandten Mengen berechnet sich der Platingehalt nach Abzug des Wassers auf 30,56 % und 30,50 % Pt.

0,1703 der wasserfreien Substanz gaben 0,0522 Pt = 30,65 % Pt.

Gefunden			Berechnet für $\left[C^4H^7N(CH^3)^3\right]^2 PtCl^4$
I	II	III	
Pt 30,56 %	30,50 %	30,65 %	Pt = 30,60 %

0,3791 der getrockneten Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,3709 CO^2 = 26,66 % C und 0,1776 H^2O = 5,19 % H. Im Schiffchen verblieben 0,1166 Pt = 30,75 % Pt.

Gefunden				Berechnet für $\left[C^4H^7N(CH^3)^3\right]^2PtCl^4$
I	II	III	IV	
C = —	—	26,66	—	C = 26,43 %
H = —	—	5,19	—	H = 5,03 %
Pt = 30,56	30,50	30,75	30,65	Pt = 30,60 %

Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz liegt bei 206—207°. Mit dem Roth'schen Apparate wurde derselbe bei 209° gefunden. Die Elementaranalysen des lufttrockenen Salzes aus späteren Einwirkungsprodukten ergaben nach dem Bestreuen der Substanz mit gepulvertem und schwach geglühtem Bleichromat durchschnittlich 1 % C zu wenig, während der Wassergehalt und Platingehalt annähernd auf die Formel $\left[C^4H^7N(CH^3)^3\right]^2 PtCl^4 + H^2O$ stimmten.

Eine im Schnabelrohre mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführte Elementaranalyse gab aus 0,2054 Substanz 0,0963 H^2O = 5,20 % H und 0,1886 CO^2 = 25,12 % C.

Gefunden			Berechnet für $[C^4H^7N(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4 + H^2O$
I	II	III	
C = —	—	25,02	25,70 %
H = —	—	5,20	5,20 %
Pt = 29,71	29,67	—	29,76 %

		Quotient	Verhältniss-zahl	Berechnet
C = 25,02	(12)	2,08	13,86	14 C
H = 5,20	(1)	5,20	34,66	34 H
Pt = 29,67	(194,5)	0,15	1,00	1 Pt

Obige Verbindung glaube ich daher als Isocrotyltrimethylammoniumplatinchlorid mit 1 Molekül Wasser ansprechen zu können.

Isocrotyltrimethylammoniumgoldchlorid.

$$C^4H^7N(CH^3)^3AuCl^3$$
$$|$$
$$Cl$$

Um mir diese Verbindung darzustellen, versetzte ich einen anderen Theil des mit Chlorsilber umgesetzten Einwirkungsproduktes nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit überschüssigem Goldchlorid und krystallisirte den sofort erhaltenen gelben Niederschlag aus einer grossen Menge salzsäurehaltigen, heissen Wassers um.

Das so erhaltene Salz bildet schöne, grosse, federbartartig gruppirte, goldgelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer und in heissem etwas leichter löslich sind, jedoch bedeutend schwieriger als die betreffende Platinverbindung. Das Goldsalz besitzt kein Krystallwasser; nach dem Trocknen bei 100° schmilzt es scharf bei 190—191°.

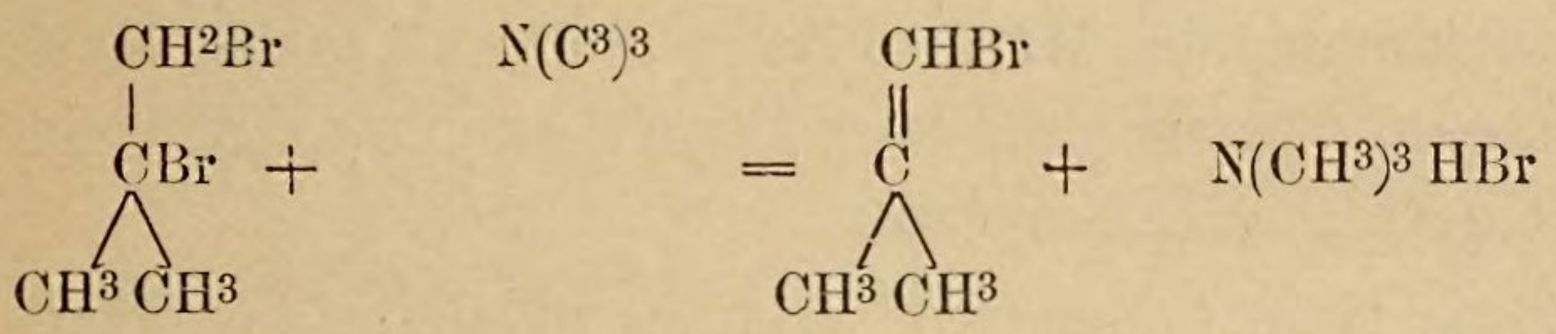
Um die Zusammensetzung der so erhaltenen Verbindung klar zu legen, führte ich mit dem getrockneten Salze eine directe Goldbestimmung und eine Elementaranalyse aus, welche folgende Daten lieferten.

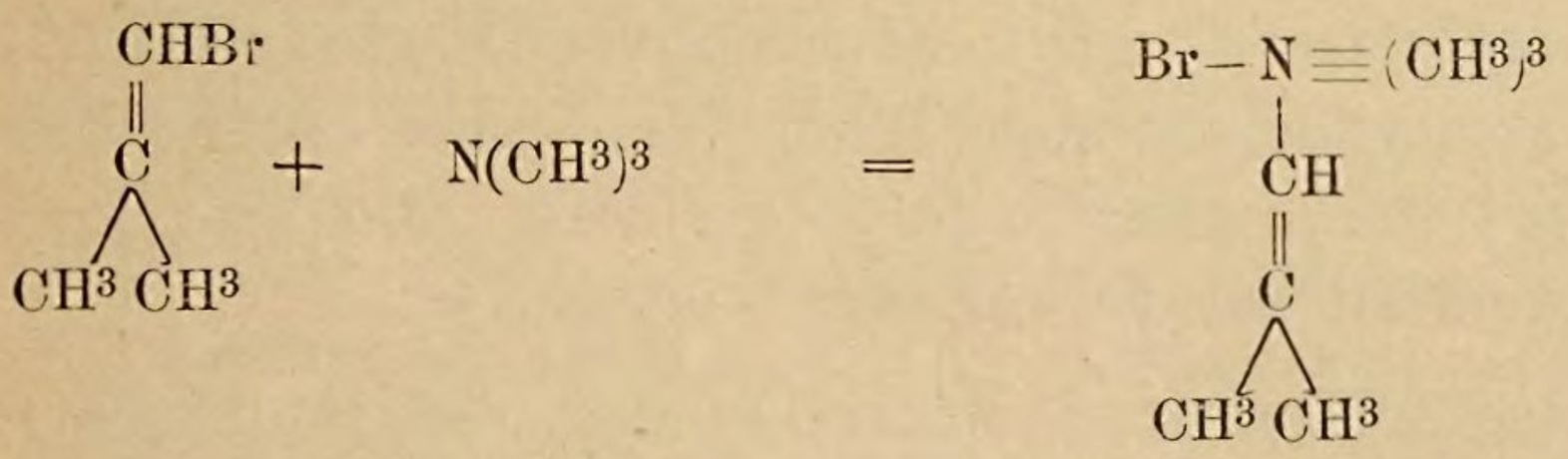
0,3297 der Substanz gaben 0,1431 Au = 43,40 % Au. 0,3400 gaben 0,1475 Au = 43,38 % Au. Beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale wurden erhalten 0,1016 H^2O = 0,0112 H = 3,69 % H u. 0,2090 CO^2 = 0,057 C = 18,62 % C. Es sei hier gleichzeitig bemerkt, dass bei den meisten Verbrennungen der Gold- und

Platinverbndungen letztere mit gepulvertem, schwach geglühtem Bleichromat bestreut wurden.

	Gefunden			Berechnet für $C^4H^7N(CH^3)^3AuCl^3$
	I	II	III	
C	—	—	18,62 %	C = 18,57 %
H	—	—	3,69 %	H = 3,53 %
Au	43,40 %	43,38 %	—	Au = 43,38 %

Den Vorgang bei der Einwirkung von 2 Molekülen Trimethylamin auf 1 Molekül Isobutylenbromid dürfte folgende Gleichung illustriren.





Da nun nach den Versuchen das freie Isocrotylbromid sich mit Trimethylamin nicht vereinigen lässt, so ist wohl anzunehmen, dass nur im statu nascendi das Isocrotylbromid sich zum Theil mit Trimethylamin zu einem Homologen des Neurins verbindet.

In Berücksichtigung der doppelten Bindung, welche dieser Körper mit dem Neurin gemeinsam hat, war es auch von wissenschaftlichem Werthe zu erfahren, ob sich das Isocrotyltrimethylammoniumhydroxyd auch in physiologischer Beziehung dem Vinyltrimethylammoniumhydroxyd zur Seite stellte.

Herr Professor H. Meyer hatte die grosse Freundlichkeit, über die physiologische Wirkung dieser Base mir folgende, sehr bemerkenswerthe Resultate mitzutheilen.

Gleichzeitig sei auch hier die physiologische Wirkung über die homologe Valerylverbindung, welche am Schlusse der Arbeit behandelt ist, miterwähnt.

„Die Wirkung sowohl des Isocrotyl- als des Valeryltrimethylammoniumchlorids sind denen des Allyltrimethylammoniumchlorids gleichartig. Alle drei Gifte verursachen eine starke Erregung der Drüsensecretion (Speichel-, Thränenfluss, Schweissausbruch etc.) und gleichzeitig eine mehr oder minder starke Lähmung der Nervenverbindungen in den quergestreiften Muskeln, welche letztere durch Aufheben der Athmung den Tod des Versuchsthieres veranlassen kann.

Die Kreislaufsorgane bleiben fast ganz unbeeinflusst bis auf eine geringe nur bei Fröschen deutlich ausgesprochene Verlangsamung der Herzschläge, auch die glatte Muskulatur des Magens, Darms und der Regenbogenhaut im Auge zeigt keine merkliche Einwirkung.

Quantitativ bestehen jedoch zwischen den Wirkungen der drei Basen nicht unerhebliche Unterschiede, die sich namentlich in dem Grade der curareartigen Lähmung, weniger stark wenn auch in gleichem Sinne in Betreff der Secretionssteigerung erkennen lassen.

Am heftigsten wirkend zeigt sich die Valerylbase; schon 0,01 genügt, um einen Frosch in ca. 15 Minuten völlig und dauernd zu lähmen; durch 0,02 (subcutan beigebracht) wird ein mittelgrosses Meerschweinchen in 3 bis 4 Minuten getödtet. Etwas — wenn auch nicht viel — schwächer wirkt die Allylbase, während die in der homologen Reihe in der Mitte stehende Isocrotylbase auffallenderweise erheblich mildere Wirkung zeigt: abgesehen von der Erregung der Secretion zeigt ein Kaninchen (von 1500 gr) nach subcutaner Injection von 0,05 der Base noch gar keine Lähmung, ebensowenig ein Meerschweinchen nach 0,02, eine Taube nach 0,025; auch bei Fröschen liess sich nach Injection von 2 ctg keine Lähmung constatiren, sogar die intravenöse Application von 15 ctg rief bei einem Kaninchen von 1400 g nur eine sehr unvollständige Paralyse der Skeletmuskeln und des Zwerchfelles hervor.“

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass Isocrotyltrimethylammoniumchlorid und Valeryltrimethylammoniumchlorid von dem homologen Neurin in physiologischer

Beziehung verschieden sind, und die Wirkung mehr der entsprechenden Allylverbindung gleicht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Meyer für seine freundlichen Bemühungen auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Einwirkung von Brom auf Isocrotyltrimethylammoniumbromid.

Da durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Isobutylenbromid ein Isocrotylbromid, also ein Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung entstanden war, so war anzunehmen, dass auch in dem Additionsprodukte des letzteren mit Trimethylamin eine Doppelbindung vorhanden sein würde, welche leicht durch Anlagerung zweier Bromatome wieder aufgehoben werden könnte.

Zur Prüfung dieser Annahme löste ich das erhaltene Einwirkungsprodukt in der zweifachen Menge Chloroform auf und liess eine Lösung von Brom in gleicher Menge Chloroform allmählich unter Abkühlung zufliessen. Beim schnellen Eingiessen der Bromlösung entsteht eine so starke Wärmeentwicklung, dass die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden geräth. Beim Zusatz der Bromlösung tritt sogleich Trübung ein, und nach kurzer Zeit setzt sich ein schweres, öliges dunkelrothbraunes Liquidum ab. Dieses wurde mittelst Scheidetrichters von der darüber befindlichen Chloroformschicht, welche noch reichliche Mengen von Brom enthielt, getrennt und über Aetzkalk mehrere Tage aufbewahrt. Nach dieser Zeit hatte sich die ganze Masse zu säulenförmigen, zu Krusten vereinigten, rothbraunen Crystallen eines Perbromids verwandelt.

Einen analogen Vorgang beobachtete Bode*) bei der Einwirkung von Brom auf Vinyltrimethylammoniumbromid und Vinyltrimethylammoniumchlorid. Auch stimmen meine Versuche mit den Angaben von Bode insofern überein, als sich das beobachtete Perbromid auch aus wässeriger Lösung abscheidet, während aus alkoholischer dasselbe nicht zu erhalten ist.

---

*) J. Bode. Ann. 267. 278.

Die Bestimmung des Broms, welches als Perbrom addirt war, führte ich in folgender Weise aus.

0,3209 der Substanz wurden mit alkoholischer Jodkaliumlösung digerirt und, nachdem alles gelöst war, mit Wasser verdünnt.

Das Perbrom treibt unter diesen Bedingungen das Jod aus, welches leicht mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator maassanalytisch zu bestimmen ist.

Es waren hierzu 12,5 ccm der Lösung erforderlich = 0,1000 Br. = 31,16 % Br.

0,2157 des Perbromids verbrauchten 8,5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfat = 0,068 Br = 31,52 %

Gefunden		Berechnet für $C^4H^7Br^2N(CH^3)^3 + 2\,Br$
I.	II.	
Br 31,16 %	31,52 %	31,12 % Perbrom

Der Gesammtbromgehalt wurde nach Carius ermittelt.

Es ergaben 0,3409 Substanz, mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 160° erhitzt, 0,6233 Ag Br = 0,2652 Br = 77,79 % Br.

Gefunden	Berechnet für $C^4H^7Br^2N(CH^3)^3 + 2\,Br$.
Br 77,79 %	77,82 %.

Nach diesen Analysen ist daher nicht allein die doppelte Bindung der Gruppe $-CH=C<^{CH^3}_{CH^3}$ durch Anlagerung zweier Bromatome gelöst, sondern es sind auch noch zwei Bromatome als Perbrom addirt und ein Körper der Zusammensetzung

$$Br-N\equiv(CH^3)^3$$
$$|$$
$$CH\,Br$$
$$|$$
$$CBr + 2\,Br$$
$$CH^3\ CH^3$$

entstanden, welcher als Dibromisobutyltrimethylammoniumdibromid anzusprechen ist.

Wie schon oben erwähnt ist, findet durch Kochen mit Alkohol oder Wasser eine Entfärbung statt, und zwar erreicht man durch Kochen mit absolutem Alcohol erst nach

längerer Zeit dieses Ziel, schneller mit verdünntem, bedeutend leichter mit Wasser.

Zur Zerlegung des vorliegenden Perbromids kochte ich dasselbe so lange mit 96 % Alcohol, bis die schwache Gelbfärbung der Lösung nicht mehr verändert wurde. Hierbei beobachtete ich eine starke Röthung des eingesenkten Lackmuspapiers. In dem erkalteten Filtrate schieden sich glänzende Blättchen ab, welche sich durch Schichten mit Aether noch vermehrten. Dieselben wurden auf einem Saugfilter gesammelt, aus absolutem Alcohol umcrystallisirt. Die so erhaltenen Crystalle bildeten schön weisse, atlasglänzende, sternförmig gruppirte Blättchen des Dibromisobutyltrimethylammoniumbromids. Sie sind wenig oder kaum hygroscopisch, in Wasser und heissem Alcohol leicht löslich, schwieriger in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform und Aether.

Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

Es besitzt kein Crystallwasser.

0,3030 forderten unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator

8,7 ccm $^1/_{10}$ Normal Silbernitrat, entsprechend 0,0689 Br = 22,73 % Br

0,3017 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verbrauchten 8,5 ccm der $^1/_{10}$ N. Silberlösung = 0,0680 Br = 22,53 % Br

Gefunden		Berechnet für $C^4H^7Br^2N(CH^3)^3$ Br
I.	II.	
Br 22,73 %	22,53 %	22,59 % Br an N.

Das aus 0,3017 des Dibromisobutyltrimethylammoniumbromids ausgefällte Bromsilber bestimmte ich zur Controle auch noch auf gewichtsanalytischem Wege, indem ich die stark mit Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit zur besseren Abscheidung des Bromsilbers erwärmte, nachdem noch einige Tropfen Silberlösung zuvor zugesetzt waren. Das erhaltene Bromsilber wog 0,1641 = 0,0698 Br = 23,13 % Br. 0,3037 des Dibromids gaben unter denselben Bedingungen 0,1785 Ag Br = 0,0759 Br = 24,99 % Br.

Nach dem Erwärmen war daher ein zu hoher Procentgehalt an Brom gefunden, während durch die maassanalytische Bestimmung mit der Berechnung übereinstimmende Resultate erzielt wurden. Ich versetzte nun 0,1967 Substanz mit überschüssigem Silbernitrat und

liess das Bromsilber ruhig in der Kälte absetzen. Aus 0,1967 wurden 0,1044 Ag Br = 0,0444 Br = 22,57 % erhalten.

Gefunden	Berechnet für $C^4H^7Br^2N(CH^3)^3$ Br
Br an N 22,57 %	22,59

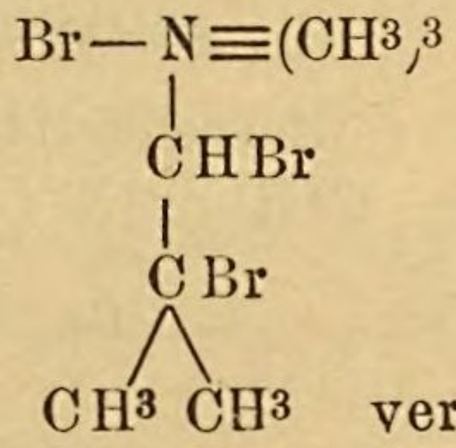
Nach diesen Daten liegt die Vermuthung nahe, dass auch aus der Seitenkette in der Wärme durch Silbernitrat noch Brom abgegeben wird, während in der Kälte sich nur das Brom am Stickstoff abspaltet.

Hierauf werde ich im späteren Verlaufe meiner Arbeit noch zurückkommen.

Der Gesammtbromgehalt wurde nach Carius ermittelt. 0,3620 der Substanz gaben mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure auf 160° erhitzt 0,5770 Ag Br = 0,2455 Br = 67,81 % Br.

Gefunden	Berechnet für $C^4H^7Br^2N(CH^3)^3$ Br
67,81 % Br	67,79 % Br.

Hierdurch ist also erwiesen, dass das Dibromisobutyltrimethylammoniumdibromid durch Kochen mit Alcohol unter Abspaltung von Brom in Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid von der Formel



verwandelt wird.

Die verschiedenen Mutterlaugen, welche ich bei der Darstellung des Dibromisobutyltrimethylammoniumbromids erhalten hatte, wurden weiter eingedampft, mit absolutem Alcohol aufgenommen und durch Zusatz von Aether wieder zur Crystallisation gebracht. Schon durch die Crystallform ergab sich, dass neben obigem Bromide noch ein anderer Körper in geringer Menge sich ausgeschieden hatte, der sich durch den Schmelzpunkt (bei 235 °) und durch die starke Entwickelung von Trimethylamin beim Uebergiessen mit Natronlauge als bromwasserstoffsaures Trimethylamin characterisirte.

Dibromisobutyltrimethylammoniumplatinchlorid.

$$\left[C^4H^7Br^2N\begin{matrix}(CH^3)^3\\|\\Cl\end{matrix}\right]^2PtCl^4$$

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes wurde die wässerige Lösung des Dibromisobutyltrimethylammoniumbromids mit überschüssigem Chlorsilber in der Kälte behandelt, das entstandene Chlorid abfiltrirt, mit Salzsäure angesäuert und der eine Theil mit Platinchlorid versetzt, während der andere zur Gewinnung des Goldsalzes verwandt wurde.

Die Platindoppelverbindung schied sich direct in orangefarbigen, atlasglänzenden Schuppen ab, welche in kaltem Wasser wenig, etwas leichter in heissem löslich sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei 212—213°.

Das Salz enthält kein Crystallwasser.

0,2370 des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0476 Pt = 20,08 % Pt.

0,2134 des bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung mit vorgelegter Kupferspirale und Bleichromat

$$0{,}1384\ CO^2 = 0{,}0377\ C = 17{,}66\ \%\ C$$
$$\text{und } 0{,}0695\ H^2O = 0{,}0077\ H = 3{,}60\ \%\ H$$

	Gefunden		Berechnet für $\left[C^4H^7Br^2N\begin{matrix}(CH^3)^3\\|\\Cl\end{matrix}\right]^2PtCl^4$
	I	II	
C =	—	17,66 %	17,58 %
H =	—	3,60 %	3,34 %
Pt =	20,08 %	—	20,35 %.

Dibromisobutyltrimethylammoniumgoldchlorid.

$$C^4H^7Br^2N\begin{matrix}(CH^3)^3\\|\\Cl\end{matrix}AuCl^3$$

Den anderen Theil des mittelst Chlorsilber erhaltenen Dibromisobutyltrimethylammoniumchlorids versetzte ich mit überschüssigem Goldchlorid. Das sofort ausgefallene Golddoppelsalz wurde in salzsäurehaltigem, heissem Wasser gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen Goldchlorid der Crystallisation überlassen.

Die erhaltenen nadelförmigen, federbartartig gruppirten,

dunkelgelben Crystalle zeigten nach dem Trocknen bei 100° einen scharfen Schmelzpunkt bei 145°.

Zur Charakterisirung dieser Verbindung begnügte ich mich mit einer Goldbestimmung. Aus 0,2481 der bei 100° getrockneten Substanz wurden erhalten 0,0795 Au = 32,04 % Au.

Gefunden	Berechnet für $C^4H^7Br^2N(CH^3)^3AuCl^3$
32,04 % Au	32,04 % Au.

Verhalten des Dibromisobutyltrimothylammoniumbromids gegen feuchtes Silberoxyd.

Die Einwirkung des feuchten Silberoxyds auf das Dibromid konnte in verschiedener Weise stattfinden.

Es war zunächst anzunehmen, dass jedenfalls das Bromatom am Stickstoff durch Hydroxyl ersetzt würde.

Ferner konnte das Silberoxyd auch auf die Seitenkette einwirken. In letzterem Falle war es möglich, dass beide Bromatome durch Hydroxyl ersetzt wurden; zweitens konnte einmal Bromwasserstoff und endlich drittens zweimal Bromwasserstoff abgespalten werden.

Um den Verlauf dieser Reaction zu studiren, löste ich das Dibromid in Wasser auf und liess in der Kälte feuchtes Silberoxyd in Ueberschuss einwirken. Es trat sofort eine starke, alcalische Reaction ein, die zu der Annahme zu berechtigen schien, dass die freie quaternäre Base gebildet war. Diese ist in wässeriger Lösung jedoch nicht beständig, denn schon nach einer Stunde spaltete sich Trimethylamin ab, dessen Entwickelung durch Anwendung von Wärme noch beschleunigt wurde.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches liess ich das Silberoxyd daher nur eine halbe Stunde auf das Dibromid einwirken und säuerte das Filtrat dann mit Salzsäure an. Da die Flüssigkeit von Halogensilber noch trübe war, so liess ich dasselbe erst zwölf Stunden absetzen und stellte dann aus dem Filtrate die Platin- und Golddoppelverbindungen dar, da die Versuche, die salzsaure Verbindung crystallinisch zu erhalten, negativ ausfielen.

Monobromisocrotyltrimethylammoniumplatinchlorid.

$$\left[\begin{matrix}C^4H^6BrN(CH^3)^3 \\ | \\ Cl\end{matrix}\right]^2 PtCl^4.$$

Das auf obige Weise erhaltene Platinsalz bildete dunkelorangefarbige, nadelförmige, zu Sternchen gruppirte Crystalle, welche bei 203—204^0 schmolzen.

In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich, leichter in heissem. Ein Crystallwassergehalt war durch Trocknen bei 100^0 nicht zu constatiren.

Die Platinbestimmung und eine ausgeführte Elementaranalyse bestätigten die nach obiger Formel angegebene Zusammensetzung.

0,1944 der getrockneten Substanz gaben 0,0478 Pt = 24,58 % Pt.

Eine mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführte Verbrennung zeigte mit der Berechnung übereinstimmende Resultate.

0,2790 der getrockneten Verbindung gaben 0,2151 CO^2 = 0,0586 C = 21,02 % C und 0,1023 H^2O = 0,0113 H = 4,07 % H.

	Gefunden		Berechnet für $\left[\begin{matrix}C^4H^6BrN(CH^3)^3 \\ | \\ Cl\end{matrix}\right]^2 PtCl^4$
	I	II	
C =	—	21,02	21,17 %
H =	—	4,07	3,78 %
Pt =	24,58 %	—	24,51 %.

Ein Körper der Formel	$[C^4H^5N(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4$	fordert	30,79 % Pt
„ „ „ „	$[C^4H^7Br^2N(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4$	„	20,35 % Pt
„ „ „ „	$[C^4H^7Br(OH)N(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4$	„	23,44 % Pt
„ „ „ „	$[C^4H^7(OH)^2N(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4$	„	27,64 % Pt.

Monobromisocrotyltrimethylammoniumgoldchlorid.

$$\begin{matrix}C^4H^6BrN(CH^3)^3 AuCl^3 \\ | \\ Cl\end{matrix}$$

Das nach Zusatz von Goldchlorid zu der salzsauren Lösung direct ausgefällte, klein-krystallinische Salz bildete nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser kleine nadelförmige, schwach citronengelbe Krystalle, welche schon in kochendem Wasser schmelzen, jedoch nicht leicht

löslich sind. Der Schmelzpunct der über Schwefelsäure getrockneten Substanz liegt bei 126°.

An Gold wurden nach dem Trocknen bei 100°, wobei dasselbe theilweise eine rothe Farbe annahm, aus 0,1913 Substanz 0,0714 erhalten = 37,32 % Au.

Eine Verbrennung mit vorgelegter reducirter Kupferspirale und Bleichromat ergab aus 0,2553 Goldsalz

$$0{,}1493\ CO^2 = 0{,}0407\ C = 15{,}94\ \%\ C.$$
$$\text{und}\ 0{,}0699\ H^2O = 0{,}0077\ H = 3{,}01\ \%\ H$$

	Gefunden		Berechnet für $C^4H^6Br\,N(CH^3)^3\,Au\,Cl^3$ / Cl
	I	II	
C	—	15,94 %	15,81 %
H	—	3,01 %	2,82 %
Au	37,32	—	36,93 %

Aus diesen Analysen des Platin- und Goldsalzes ist ersichtlich, dass bei der Behandlung des Dibromisobutyltrimethylammoniumbromids mit überschüssigem Silberoxyd nur ein Bromatom der Seitenkette als Bromwasserstoff abgespalten, während das Bromatom am Stickstoff durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Der Vorgang vollzieht sich somit nach folgender Gleichung:

$$C^4H^7Br^2\,N(CH^3)^3 + Ag^2O = 2\,AgBr$$
(Br)
$$+ C^4H^6Br\,N(CH^3)^3.$$
(OH)

Ob durch die Abspaltung von Bromwasserstoff in der Seitenkette eine Doppelbindung entstanden ist, bezüglich welches der beiden Bromatome derselben bei der in Frage stehenden Reaction ausgetreten ist, werde ich später, bei Besprechung der Einwirkung von Brom auf das Isocrotyltrimethylammoniumchlorid erörtern.

An dieser Stelle mögen jedoch die Versuche von Bode[1]) und Partheil[2]) Erwähnung finden.

Bode hat bei der Behandlung des Dibromaethyltrimethylammoniumbromids mit feuchtem Silberoxyd ebenfalls

---

1) J. Bode. Ann. 267, pag. 282.
2) A. Partheil. Inaugural-Dissert. Marburg 1890.

eine Abspaltung von Trimethylamin bemerkt, jedoch das Reactionsproduct nicht weiter untersucht.

Partheil erhielt aus Trimethyldibromidammoniumbromid mit 1 Moleküle Silberoxyd ein Trimethyl-γ-monobromallylammoniumbromid $(CH^3)^3\,NC^3H^4\,Br$, während durch überschüssiges Silberoxyd die leicht zersetzbare Base des Monobromallyltrimethylammoniumhydroxydes $(CH^3)^3NC^3H^4Br$ entsteht.

Einwirkung von alcoholischer Kalilauge auf Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid.

Durch Einwirkung eines Moleküls alcoholischer Kalilauge auf das Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid hoffte ich nach dem Umsetzen des Reactionsproduktes mit Chlorsilber zu demselben Körper zu gelangen, wie durch Behandeln des Dibromids mit überschüssigem Silberoxyd.

Zu diesem Zweck löste ich eine gewogene Menge des Dibromids in Alcohol auf und setzte so viel alcoholischer Kalilauge zu, dass ein Molekül Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid einem Moleküle Kaliumhydroxyd entsprach.

Hierdurch trat eine schwache Erwärmung ein und eine Abscheidung von Bromkalium.

Da keine alcalische Reaction zu bemerken war, so konnte auch nicht das Bromatom am Stickstoff gegen Hydroxyl ausgetauscht, sondern nur Brom aus der Seitenkette abgespalten sein.

Die nach zwölf Stunden filtrirte Flüssigkeit wurde dann eingedampft, der syrupartige Rückstand mit absolutem Alcohol aufgenommen, von dem noch ausgeschiedenen Bromkalium wieder abfiltrirt und schliesslich Aether bis zur eben verschwindenden Trübung zugesetzt. Auch hier war es, wie beim Einwirkungsprodukt mit Silberoxyd nicht möglich Krystalle zu erhalten; deshalb liess ich den Alcohol und Aether im Wasserbade verdunsten und löste den Rückstand in Wasser auf. Hierbei entstand eine Trübung, welche

sich nach zwölf Stunden in einen voluminösen Niederschlag verwandelt hatte, der jedoch der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte. Das Filtrat erwärmte ich dann schwach mit überschüssigem Chlorsilber und führte das abfiltrirte Chlorid nach dem Ansäuern mit Salzsäure in die Platinverbindung über.

Dieselbe wurde nach dem Umkrystallisiren in nadelförmigen, orangefarbigen Krystallen erhalten, die nach dem Trocknen bei 100° einen Schmelzpunkt bei 203—204° zeigten.

Ein Wassergehalt war nicht zu constatiren.

0,3514 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0938 Pt = 26,69 % Pt.

Gefunden	Berechnet für $\left[C^4H^6Br\,N(CH^3)^3\,Cl\right]^2 PtCl^4$
26,69 % Pt.	24,51 % Pt.

Es kann daher nach diesem Platingehalte nicht der erwünschte Körper entstanden sein.

Ebenso ungünstige Resultate erhielt ich, nachdem das Dibromid unter denselben Bedingungen mit zwei Molekülen alkoholischer Kalilauge behandelt war.

Das erhaltene Platinsalz schmolz nach dem Trocknen bei 198°.

0,2258 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0600 Pt = 26,57 % Pt.

Ein Platingehalt, welcher mit dem oben erhaltenen Resultate ziemlich übereinstimmt.

Gefunden	Berechnet für $\left[C^4H^5\,N(CH^3)^3\,Cl\right]^2 PtCl^4$
26,57 %	30,79 % Pt.

Nach Zusatz von Goldchlorid zu der mit Chlorsilber umgesetzten Flüssigkeit schied sich gleich ein hellgelb gefärbtes Goldsalz ab, welches bei 98° zu schmelzen begann und erst bei 106° vollkommen geschmolzen war.

0,2439 der getrockneten Substanz gaben 0,0976 Au = 39,14 % Au.

Gefunden	Berechnet für $C^4H^5\,N(CH^3)^3\,Au\,Cl^3$
39,14 % Au.	43,58 % Au.

Nach dem Umcrystallisiren des Goldsalzes aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser, dem einige Tropfen Goldchlorid zugesetzt waren, erhielt ich ein klein crystallinisches und ein in Blättchen crystallisirendes Salz.

Von dem kleincrystallinischen Salze, welches nur in geringer Menge resultirte, konnte nur der Schmelzpunkt bestimmt werden. Die ersten Zeichen des Schmelzens traten bei 50° ein, bis bei 70° der Schmelzpunkt vollkommen erreicht war.

Das in Blättchen erhaltene Salz schmolz bei 135° bis 139°.

0,1037 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0400 Au = 38,57 % Au.

Gefunden	Berechnet für $C^4H^5N(CH^3)^3AuCl^3$ (Cl)
38,57% Au.	43,58 % Au.

Ich glaube daher annehmen zu können, dass durch Einwirkung sowohl von einem, als auch von zwei Molekülen Aetzkali das Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid eine tiefer greifende Zersetzung erleidet, vielleicht auch Gemische der Verbindungen $C^4H^6BrN(CH^3)^3Br$ und $C^4H^5N(CH^3)^3Br$ entstehen, weshalb der Versuch auch nicht wiederholt wurde.

Einwirkung von Brom auf Monobromisocrotyltrimethylammoniumbromid.

Wie Bode durch Anlagerung zweier Bromatome an Monobromvinyl-Trimethylammoniumbromid ($BrN(CH^3)^3CH = CHBr$) zum Tribromaethyltrimethylammoniumbromid $BrN(CH^3)^3CHBr - CHBr^2$ gelangt war, und Partheil aus Monobromallyltrimethylammoniumbromid Tribrompropyltrimethylammoniumbromid $C^3H^4Br^3N(CH^3)^3Br$ oder Monobromallyldibromidtrimethylammoniumbromid erhalten hatte, so konnte man auch erwarten, dass das Monobromisocrotyltrimethylammoniumbromid, resp. Chlorid, auch zwei Bromatome aufnehmen würde und Tribromisobutyltrimethylammoniumbromid $C^4H^6Br^3N(CH^3)^3Br$ entstehen konnte.

Um diese Reaction zu studiren, bereitete ich mir erst aus dem Dibrombutyltrimethylammoniumbromid nach dem oben angegebenen Verfahren mittelst Silberoxyd und Neutralisiren der entstandenen Base mit Salzsäure das Monobromisocrotyltrimethylammoniumchlorid. Diese Lösung wurde im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft und, da die neue Verbindung abweichend von den von Bode und Partheil isolirten Körpern in Chlorform unlöslich war, alsdann in Alcohol gelöst. Hierzu fügte ich allmählig eine alcoholische Bromlösung, wobei mir auffiel, dass nicht einmal der erste Tropfen Bromlösung entfärbt wurde. Auch war keine Temperaturerhöhung zu bemerken, was doch sonst beim Aufheben der doppelten Bindung mittelst Brom gewöhnlich in hohem Grade der Fall ist. Durch längeres Kochen wurde der Bromüberschuss entfernt, und die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Beim Kochen entwickelten sich saure, die Augen stark reizende Dämpfe.

Den erhaltenen Syrup, welcher zum Krystallisiren keine Neigung zeigte, löste ich dann in Wasser auf und erwärmte ihn schwach mit überschüssigem Chlorsilber, da anscheinend das Brom das am Stickstoff gebundene Chlor verdrängt hatte, denn auf Zusatz von Goldchlorid entstand ein rothbrauner Niederschlag.

Das salzsäurehaltige Filtrat gab auf Zusatz von Platinchlorid schön ausgebildete, nadelförmige Krystalle, welche nach dem Umcrystallisiren bei 202° schmolzen. 0,2273 der wasserfreien Substanz gaben 0,0582 Pt = 25,60 % Pt.

0,1674 Substanz gaben 0,0424 Pt = 25,32 % Pt.

Bei einem zweiten, aus neuem Einwirkungsprodukte unter denselben Bedingungen hergestellten Platinsalze lag nach vorherigem Trocknen der Schmelzpunkt bei 192°.

0,2155 der getrockneten Substanz gaben 0,0548 Pt = 25,42 % Pt.

0,1992 gaben beim Verbrennen mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,1665 CO^2 = 0,0455 C = 22,84 % C und 0,0755 H^2O = 0,0083 H = 4,16 % H.

	Gefunden				Berechnet für $\left[C^4H^6Br^3N(CH^3)^3Cl\right]^2PtCl^4$
	I	II	III	IV	
C =	—	—	—	22,84	C = 15,08 %
H =	—	—	—	4,16	H = 2,69 %
Pt =	25,60	25,32	25,42	—	Pt = 17,46 %

Am meisten Uebereinstimmung zeigen diese Daten mit dem unveränderten Monobromisocrotyltrimethylammoniumplatinchlorid, so dass hier auffallender Weise das Brom nicht addirend gewirkt hat. Der Körper

$\left[C^4H^6BrN(CH^3)^3Cl\right]^2PtCl^4$ verlangt

C = 21,17
H = 3,78
Pt = 24,51

Verhalten des Dibromisobutyltrimethylammoniumbromids gegen Silbernitrat.

Bei der Bestimmung des am Stickstoff angelagerten Bromatoms im Dibrombutyltrimethylammoniumbromid war mir, wie schon erwähnt, aufgefallen, dass, obwohl nach den maassanalytischen Bestimmungen richtige Resultate erzielt waren, der Bromgehalt aus derselben Menge Bromid nach Zusatz von Silbernitrat und nachherigem Erwärmen gewichtsanalytisch sich stets höher stellte.

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass beim Erwärmen auch aus der Seitenkette noch Brom als Bromsilber abgespalten wird.

Schon ein Vorversuch liess diese Annahme als richtig erscheinen.

Nachdem aus 0,1967 Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid das am Stickstoff gebundene Bromatom in der Kälte ausgefällt war, welches 22,57 % Br. betrug, wurde das Filtrat noch mit überschüssiger Silbernitratlösung mehrere Tage unter zeitweiligem Abfiltriren des ausgeschiedenen Bromsilbers gekocht, bis keine Trübung mehr entstand. Das gut ausgewaschene Bromsilber wog

0,1881 = 0,0800 Br = 40,66 % Br.

Gefunden	Berechnet für Br^3 in $C^4H^7Br^2N(CH^3)^3$ (Br)
22,57 %	67,79 % Br.
+ 40,66 %	
63,23 % Br	

Der Hauptversuch wurde in folgender Weise ausgeführt. 9 gr. Dibromid wurden in Wasser gelöst und mit so viel Sibernitratlösung versetzt, dass 1 Molekül des ersteren 1 Molekül Silbernitrat entsprach. Das Filtrat wurde dann mit zwei Molekülen Silbernitrat gemischt und in einem passenden, mit einer Krystallisirschale lose bedecktem Gefässe in ein Wasserbad gebracht.

Nach 24 Stunden hatte sich wieder eine beträchtliche Menge Bromsilber ausgeschieden. Von nun an wurden die Niederschläge immer spärlicher, so dass nach etwa $1^1/_2$ Wochen, während welcher Zeit das verdunstete Wasser immer ersetzt wurde, keine Bromsilberabscheidung zu bemerken war.

Der geringe Ueberschuss an Silbernitrat liess sich durch Salzsäure leicht entfernen.

Die eine Hälfte des Filtrats gab nach dem Eindampfen mit Platinchlorid nur sehr wenig Krystalle, welche der Form nach Trimethylaminplatinchlorid waren.

Ich fällte nun die Platindoppelverbindung durch Alcohol und Aether, sammelte den Niederschlag nach 12 Stunden auf einem Saugfilter, wusch mit wenig Alcohol nach und löste den so erhaltenen salzsäurehaltigen Körper in Wasser auf. Jedoch gelang es auch so nicht Krystalle zu erzielen, selbst nach freiwilliger Verdunstung über Schwefelsäure resultirt nur eine zähe, rothbraun gefärbte Masse, welche zur Analyse nicht geeignet war.

Das Platin wurde darauf durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das schwefelwasserstofffreie Filtrat nach Zusatz des noch restirenden Einwirkungsproduktes mit Goldchlorid versetzt.

Erst nach weiterem Eindampfen wurde ein klein crystallinisches, gelbes Goldsalz erhalten, vermischt mit grösseren, runden Crystallgebilden. Aus dem Filtrate crystalli-

sirten nach Aufbewahren über Schwefelsäure dieselben Formen. Selbst nach mehrfachem, auf diese Weise fractionirtem Umcrystallisiren konnte kein einheitliches Salz erhalten werden. Auch der zunächst ausgeschiedene klein crystallinische Körper konnte durch Umcrystallisiren nicht in ein scharf schmelzendes Produkt verwandelt werden. Die ersten Zeichen des Einschmelzens traten bei 138° auf, bis die ganze Masse bei 162° flüssig war. Dieses Goldsalz ist in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich. 0,1962 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,0810 Au = 41,28 % Au.

Bei freiwilliger Verdunstung an der Luft waren neben dem klein crystallinischen noch schön ausgebildete, goldglänzende Tafeln erhalten. Diese wurden möglichst ausgelesen.

Sie zeigten nach dem Trocknen bei 100° einen Schmelzpunkt bei 181° und einen Goldgehalt von 39,83 %, denn 0,1107 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,0441 Au.

Diese Werthe scheinen auf die Bildung eines Dioxyisobutyltrimethylammoniumgoldchlorids $C^4H^7(OH)^2N(CH^3)^3AuCl^4$ hinzuweisen.

Gefunden		Berechnet für $C^4H^7(OH)^2N(CH^3)^3AuCl^3$
I	II	
41,28 %	39,83 %	40,35 % Au.

Das Goldsalz, welches 41,28 % Au lieferte, war jedenfalls noch mit etwas Trimethylamingoldchlorid verunreinigt, zumal das in kleinen, warzenförmigen Gebilden erhaltene Goldsalz als Trimethylamingoldchlorid anzusehen war, denn die Goldbestimmung gab aus 0,1918 der getrockneten Substanz 0,0927 Au = 48,33 % Au. Auch wurde beim Uebergiessen mit Natronlauge ein starker Trimethylamingeruch wahrgenommen.

Gefunden	Berechnet für $N(CH^3)^3HClAuCl^3$
48,33 % Au.	49,27 % Au.

Durch längeres Kochen mit drei Molekülen Silbernitrat werden also sämmtliche Bromatome im Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid entfernt.

Die analytischen Daten machen es nicht wahrscheinlich, dass in dem zunächst gebildeten Dioxyisobutyltrimethylammoniumnitrat noch eine Wasserabspaltung in der Seitenkette stattgefunden hat, denn der Körper $C^4H^7ON(CH^3)^3ClAuCl^3$ verlangt 41,90 % Au. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung

$$C^4H^7Br^2N(CH^3)^3 + AgNO^3 = AgBr$$
$$\begin{vmatrix} \\ Br \end{vmatrix} + C^4H^7Br^2N(CH^3)^3$$
$$\begin{vmatrix} \\ NO^3 \end{vmatrix}$$
$$C^4H^7Br^2N(CH^3)^3 + 2AgNO^3 + 2H^2O =$$
$$\begin{vmatrix} \\ NO^3 \end{vmatrix}$$
$$2AgBr + C^4H^7(OH)^2N(CH^3)^3 + 2HNO^3$$
$$\begin{vmatrix} \\ NO^3 \end{vmatrix}$$

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid.

Um die Einwirkungsweise von Wasserstoff im statu nascendi auf Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid zu untersuchen, erwärmte ich die wässerige Lösung des Bromids mit Salzsäure und Zinnfolie einige Tage im Wasserbade, indem ich dafür Sorge trug, dass stets eine lebhafte Gasentwickelung stattfand. Aus dem Filtrate entfernte ich alsdann das Zinn durch Schwefelwasserstoff, verjagte letzteren durch Erwärmen und führte das Einwirkungsproduct nach dem Umsetzen der Bromverbindung mittelst Chlorsilber in das Platinsalz über.

Unter diesen Versuchsbedingungen war die Möglichkeit gegeben, von dem Dibromid durch Substitution der beiden Bromatome in der Seitenkette durch Wasserstoff zu einem Isobutyltrimethylammoniumplatinchlorid

$$\left[\begin{matrix} C^4H^9N(CH^3)^3 \\ | \\ Cl \end{matrix}\right]^2 PtCl^4 = 30{,}41\ \%\ Pt$$

zu gelangen.

Andererseits war auch nicht ausgeschlossen, dass durch Abspaltung der Bromatome in der Gruppe $C^4H^7Br^2$ eine

doppelte Bindung entstand und somit das Isocrotyltrimethylammoniumplatinchlorid (30,60 % Pt) resultirte. Endlich konnte die reichlich vorhandene Salzsäure auch an das ev. in statu nascendi gebildete Isocrotyltrimethylammoniumbromid unter Aufhebung der doppelten Bindung angelagert sein, und so das Monochlorisobutyltrimethylammoniumplatinchlorid

$$\left[C^4H^7HCl\,N\,(CH^3)^3\right]^2 Pt\,Cl^4 \quad (27{,}45\ \%\ Pt)$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad Cl$$

gebildet werden.

Hatte doch Bode[1]) beim Behandeln des Monochloroxaethyl-Trimethylammoniumchlorids

$$C^2H^3Cl(OH)\,N\,(CH^3)^3$$
$$\qquad\quad |$$
$$\qquad\quad Cl$$

mit nascirendem Wasserstoff ein Monochloraethyl-Trimethylammoniumchlorid $C^2H^3(HCl)\,N\,(CH^3)^3\,Cl$ erhalten.

Das nach obigen Angaben erhaltene Platinsalz zeigte wohl ausgebildete Crystalle, deren Form und Schmelzpunkt, sowie das Verhalten gegen verdünnte Natronlauge wider mein Erwarten darauf hinwiesen, dass nur das Trimethylaminplatinsalz vorlag.

Diese Annahme fand eine Bestätigung durch den ermittelten Platingehalt.

0,1735 des einige Tage über Schwefelsäure getrockneten Platindoppelsalzes gaben 0,0638 Pt = 36,77 % Pt

Gefunden	Berechnet für $[N(CH^3)^3HCl]^2 Pt\,Cl^4$
36,77 % Pt	36,87 % Pt

Ausser diesem Körper konnte keine andere Verbindung constatirt werden, da selbst in den letzten Mutterlaugen nur die charakteristischen Crystalle des Trimethylaminplatinchlorids sich zeigten.

Es ist daher erwiesen, dass beim Behandeln des Dibromisobutyltrimethylammoniumbromids mit nascirendem Wasserstoff unter obigen Bedingungen eine vollkommene Zersetzung des Dibromids eintritt.

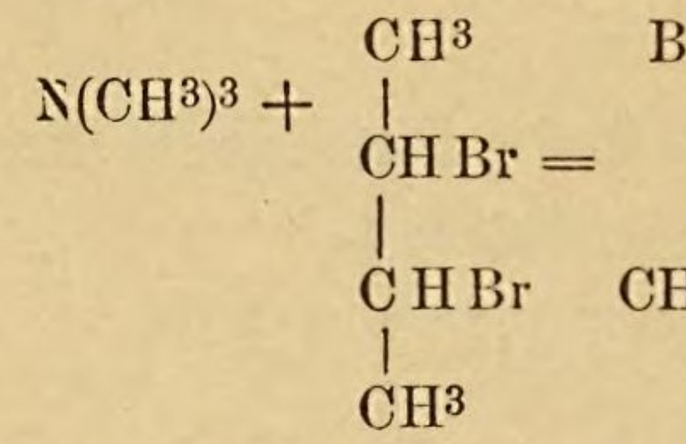
---

1) J. Bode. Ann. 267. 290—291.

II. Einwirkung von Pseudobutylenbromid auf Trimethylamin.

Ueber das Verhalten von Pseudobutylenbromid zum Trimethylamin existiren, so viel meinerseits in Erfahrung gebracht werden konnte, keine Angaben.

Ich versuchte zuerst das Additionsproduct beider Verbindungen, das Trimethylaminpseudobutylenbromid im Sinne folgender Gleichung zu erhalten:



Zu diesem Zwecke liess ich zunächst in der Kälte Pseudobutylenbromid auf etwas mehr als ein gleiches Molekül Trimethylamin einwirken. Nach einigen Wochen hatten sich auch hier, wie beim Isobutylenbromid in der schwach bräunlich gefärbten, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit Crystalle ausgeschieden, die nach dem Umcrystallisiren aus Alcohol wieder als bromwasserstoffsaures Trimethylamin erkannt wurden. 0,4461 des bei 100° getrockneten Salzes verbrauchten unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator 32 ccm $^1/_{10}$ Normal Silbernitrat = 0,256 Br = 57,38 % Br.

Gefunden	Berechnet für $N(CH^3)^3H$ Br
57,38 % Br.	57,14 % Br.

Es erschien somit auch zwecklos, die beiden Körper noch auf 50° zu erwärmen, da nicht einmal in der Kälte das Additionsproduct sich ausschied.

Der Vorgang, welcher in der Kälte erst nach Wochen stattfindet, vollzieht sich beim Erwärmen auf 100° in wenigen Stunden.

Nach der Quantität des ausgeschiedenen bromwasserstoffsauren Trimethylamins war der grösste Theil der Base an Bromwasserstoff gebunden zu betrachten, und konnte daher nur noch wenig Trimethylamin in anderweitige Reaction getreten sein.

Auf Grund dieser Beobachtung erwärmte ich daher bei einem anderen Versuche etwa 80 gr käufliches Pseudobutylenbromid mit etwas mehr als zwei Molekülen 30 % Trimethylaminlösung sechs Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade.

Die von der bräunlich gefärbten Flüssigkeit „A“ durch Filtration getrennten Crystalle wurden aus Alcohol umcrystallisirt. Ihre Crystallform und ihr Verhalten gegen verdünnte Natronlauge kennzeichneten sie bereits als bromwasserstoffsaures Trimethylamin. Dass thatsächlich dieser Körper vorlag, bewiesen die Brombestimmungen.

0,5077 des getrockneten Salzes verbrauchten 36,4 ccm $^1/_{10}$ Normal Silbernitrat = 0,2912 Br = 57,35 % Br. 0,5090 gaben nach dem Ansäuren mit Salpetersäure und Fällen mit überschüssigem Silbernitrat

0,6846 Ag Br = 0,2913 Br = 57,22 % Br.

Gefunden		Berechnet für
I	II	$N(CH^3)^3 H Br$.
Br 57,35	57,22	57,14.

Die Flüssigkeit „A“ wurde dann in derselben Weise, wie beim Isobutylenbromid angegeben, der Destillation unterworfen und der Rückstand „B“ nach weiterem Eindampfen über Schwefelsäure aufbewahrt.

Aus dem Destillate liess sich durch Wasserzusatz wieder eine Halogenverbindung abscheiden, dessen Siedepunkt nach dem Waschen und Trocknen mit Chlorcalcium und frisch geglühtem Kaliumcarbonat bei 90—91,8° gefunden wurde.

Derselbe stimmt daher mit dem Siedepunkte des Pseudocrotylbromids überein.

0,5930 der Flüssigkeit gaben nach Carius mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure auf 160° im zugeschmolzenen Glasrohre erhitzt 0,8303 Ag Br = 0,3533 Br = 59,57 % Br.

Gefunden	Berechnet für
	$C^4 H^7 Br$
59,57 %	59,25 % Br.

Der braune Destillationsrückstand „B“, welcher ungefähr 3 gr wog, bildete einen Crystallbrei, der in absolutem Alcohol in der Kälte gelöst und nach dem Abfiltriren wieder eingedampft wurde. Diese Operationen wurden zwei- bis dreimal wiederholt, bis nur noch sehr wenig Trimethylaminsalz zurückblieb.

Da der auf diese Weise erhaltene Crystallbrei äusserst hygroscopisch war, sich weder zu einer Brombestimmung noch zur Elementaranalyse eignete, so konnte ich denselben nur durch Ueberführung in die Platin- und Goldverbindung characterisiren.

Nachdem ich zu diesem Zwecke die wässerige Lösung des Einwirkungsproductes mit überschüssigem Chlorsilber einige Zeit digerirt hatte, erhielt ich nach Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid drusenförmig angeordnete Crystalle von mattem Aeusseren. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich.

Das umcrystallisirte Platinsalz zeigte nach dem Trocknen bei 100° einen Schmelzpunct bei 221—222°

0,3925 des bei 100° getrockneten Salzes — hierbei spaltete sich etwas Salzsäure ab — gaben 0,1301 Pt = 33,14 % Pt. 0,1010 gaben auf dieselbe Weise 0,0336 Pt. = 33,26 % Pt.

Gefunden		Berechnet für $C^4H^8\langle^{N(CH^3)^3\,Cl}_{N(CH^3)^3\,Cl}\,Pt\,Cl^4$
I	II	
Pt 33,14 %	33,26 %	33,44 % Pt.

Durch die Elementaranalyse wurden folgende Daten gefunden.

Von dem getrockneten Salze gaben 0,3019 mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt,

0,1230 H^2O = 0,0136 H = 4,50 % H
0,2355 CO^2 = 0,0642 C = 21,26 % C und
0,1005 Pt = 33,29 % Pt.

0,3628 des Salzes gaben auf dieselbe Weise verbrannt

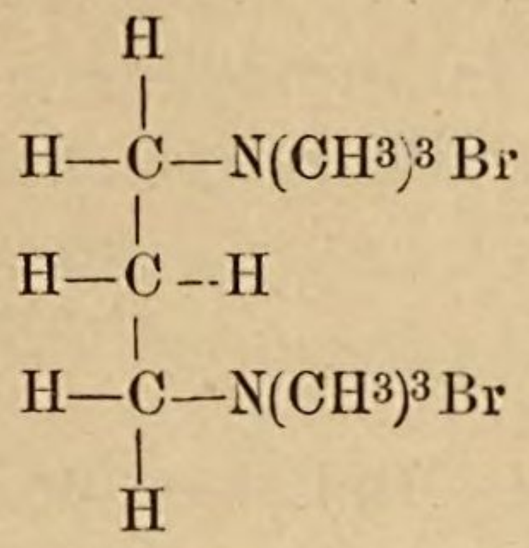
0,2813 CO^2 = 0,0767 C = 21,14 % C und
0,1448 H^2O = 0,0160 H = 4,41 % H.

Gefunden					Berechnet für $C^4H^8[N(CH^3)^3\,Cl]^2\,Pt\,Cl^4$
I	II	III	IV	V	
C —	—	21,26	21,14	aus einer späteren Analyse	C = 20,63 %
H —	—	4,50	4,41		H = 4,47 %
Pt 33,14	33,26	33,29	—	33,44	Pt = 33,44 %.

Bei der Bildung dieses Körpers wären also zwei Moleküle Base auf ein Molekül Bromid gebunden, und durch Behandeln mit Chlorsilber beide Bromatome durch Chlor ersetzt worden.

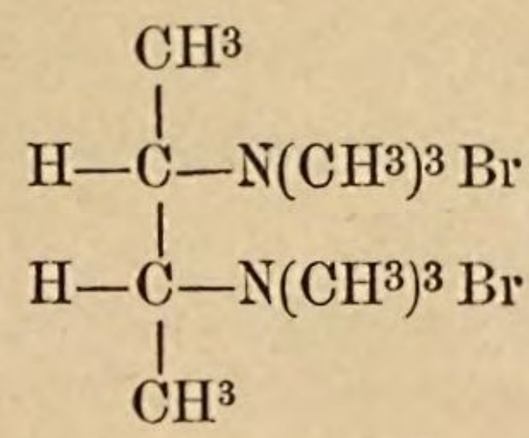
Es scheint daher das Pseudobutylenbromid sich in dieser Beziehung gegen Trimethylamin ähnlich zu verhalten

wie das Trimethylenbromid, denn Roth [1]) hat aus diesen beiden Componenten einen Körper erhalten, den er mit Hexamethyltrimethylendiaminbromür [$N^2(CH^3)^6\ C^3H^6\ Br^2 + H^2O$] bezeichnet und dem somit die Constitutionsformel



zuzuertheilen ist.

Der Körper $\begin{matrix} C^4H^8 \\ (CH^3)^6 \end{matrix}\!>\!N^2\,Br^2$ würde als ein Hexamethylpseudobutylendiaminbromür zu bezeichnen und durch die Constitutionsformel



zu characterisiren sein.

Nach der grossen Menge Pseudocrotylbromids, welches bei der Einwirkung von Pseudobutylenbromid auf Trimethylamin gebildet wird, konnte nicht erwartet werden, dass obiges Additionsproduct in beträchtlicher Menge entstanden war. In der That resultirten aus 80 gr Pseudobutylenbromid nur drei Gramm obiger Verbindung, während aus der gleichen Menge Isobutylenbromid etwa 35 gr Einwirkungsproduct erhalten wurde.

Schon hieraus geht hervor, dass das Pseudobutylenbromid ganz anders auf Trimethylamin reagirt als das Isobutylenbromid.

Die Versuche, durch dreitägiges Erhitzen bei 100° eine grössere Ausbeute zu erzielen, fielen ebenfalls negativ aus.

Ferner zeigte sich, dass auch durch sechsstündiges Erwärmen auf 160° in zugeschmolzenem Glasrohre eine

---

1) Roth. Ber. d. chem. Gesellsch. 1881. 1351—52.

grössere Menge des Einwirkungsproductes nicht erzielt werden konnte.

Das bei dem letzten Versuche auscrystallisirte Salz bestand wieder aus reinem, bromwasserstoffsaurem Trimethylamin, denn 0,4400 der getrockneten Substanz verbrauchten 31,2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitrat = 0,2521 Br = 57,29% Br.

Gefunden	Berechnet für $N(CH^3)^3H$ Br
57,29 % Br	57,14 %

Aus dem von den Analysen noch übrig gebliebenen kleinen Reste des Platinsalzes fällte ich durch Schwefelwasserstoff das Platin aus und führte das hierdurch gebildete Chlorid, nachdem der Schwefelwasserstoff verjagt war, in das Goldsalz über. Das sofort ausgeschiedene, goldgelbe Salz wurde aus heissem Wasser umcrystallisirt. Hierbei resultirten sonderbarer Weise anscheinend zwei verschiedene Verbindungen, wenigstens deutete der Schmelzpunct derselben darauf hin.

Zu einer Goldbestimmung reichten die beiden Salze nicht mehr aus.

Ich stellte deshalb wieder neues Einwirkungsproduct dar und versetzte, nachdem dasselbe in der gleichen Weise wie zur Bereitung des Platinsalzes behandelt war, die eine Hälfte mit Goldchlorid.

Da zur Lösung des Chlorids eine reichliche Menge Wasser genommen war, crystallisirte das Goldsalz direct in kleinen Stäbchen, die moosförmig angeordnet waren, aus. Durch weiteres Einengen des Filtrats wurde noch ein der ersten Crystallisation ähnliches Salz erhalten.

Der Schmelzpunct konnte nach dem Trocknen bei 100° nicht genau bestimmt werden; derselbe wurde bei 142—150, 150—160, 135° ermittelt.

Nach nochmaligem Umcrystallisiren schmolz der grössere Theil dieses Goldsalzes bei 138—140°, jedoch trat vollständiges Schmelzen erst bei 175° ein. Bei einer zweiten Bestimmung lag der Schmelzpunct zwischen 142—175°.

0,2166 dieser Goldverbindung verloren nach dem Trocknen bei 100° kein Wasser und gaben 0,0939 Au = 43,35 % Au.

Mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt, gaben 0,2494 des getrockneten Salzes

0,1506 CO^2 = 0,0410 C = 16,43 % C und
0,0786 H^2O = 0,0084 H = 3,36 % H.

0,2150 der lufttrockenen Verbindung gaben 0,0945 Au = 43,45 % Au.

Aus der Mutterlauge obigen Salzes resultirte eine mehr klein crystallinische Verbindung. Nach dem Umcrystallisiren schmolz dieselbe hauptsächlich bei 174—180°.

0,2108 von dieser Verbindung gaben 0,0933 Au = 44,25 % Au. Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

Aus 0,2217 des Goldsalzes wurden erhalten
0,1394 CO^2 = 0,0380 C = 17,10 % C und
0,0713 H^2O = 0,0079 H = 3,57 % H.

Die wenigen Crystalle der letzten Mutterlauge schmolzen bei 208—218°.

	Gefunden					Berechnet für $C^4H^7N(CH^3)^3AuCl^3$ (Cl)
	I	II	III	IV	V	
C =	—	—	—	16,43	17,10	C = 18,57 %
H =	—	—	—	3,36	3,57	H = 3,53 %
Au =	43,35	43,45	44,25	—	—	Au = 43,38 %.

Nach diesen Zahlen, besonders nach dem ermittelten Goldgehalte ist wohl anzunehmen, dass bei der Darstellung des Goldsalzes eine Zersetzung des Hexamethylpseudobutylendiaminbromürs eingetreten ist, indem sich anscheinend Trimethylamingoldchlorid abgespalten und ein der Isoverbindung isomeres Pseudocrotyltrimethylammoniumgoldchlorid gebildet hat.

Dieselbe Thatsache werde ich bei dem homologen Körper der Amylenverbindung constatiren.

Das nach dem Platinsalze zu erwartende Goldsalz verlangt nach der Formel

$C^4H^8 < [N(CH^3)^3 Cl\ Au\ Cl^3]^2$,
für C = 14,11 %
„ H = 3,05 %
„ Au = 46,14 %.

Die andere Hälfte des mit Chlorsilber umgesetzten Einwirkungsproductes verwandte ich wieder zur Darstellung des Platinsalzes. Nach dem Trocknen bei 100° lag der Schmelzpunct desselben bei 224°.

Kurz vorher schwärzt sich die Substanz.

0,1432 dieses Platinsalzes verloren beim Trocknen unter schwacher Rothfärbung von Lackmuspapier 0,0016 an Gewicht = 1,11 % und

gaben 0,0479 Pt = 33,82 % Pt, auf lufttrockene Substanz berechnet 33,44 %.

Gefunden	Berechnet für $C^4H^8[N(CH^3)^3Cl]^2 PtCl^4$
33,44 % Pt	33,44 % Pt.

Die Formel $[C^4H^7 N(CH^3)^3 Cl]^2 Pt Cl^4$ verlangt 30,60 % Pt.

Weitere Versuche konnten wegen der ausserordentlich geringen Ausbeute mit diesem theuren Körper leider nicht angestellt werden.

III. Einwirkung von Aethylenbromid auf 2 Moleküle Trimethylamin.

In der Litteratur finden sich bis jetzt keine Angaben, welche Bezug haben auf die Einwirkung von Aethylenbromid auf zwei Moleküle Trimethylamin. Wohl aber ist das Verhalten von Aethylenbromid gegen Trimethylamin zu gleichen Molekülen von A. W. v. Hofmann[1]) erforscht. Derselbe berichtet hierüber das Nachstehende. Letzteres mag hier erwähnt werden, da der hier erwähnte Körper auch unter anderen Bedingungen entsteht:

„Bringt man Trimethylamin und Aethylenbromid in alcoholischer oder wässeriger Lösung zusammen, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction der beiden Körper auf einander statt. Digerirt man die Mischung ein paar Tage lang, so geht die Reaction vollständig zu Ende. Schneller erreicht man das Ziel, wenn man die beiden Körper in ein Glasrohr einschliesst und die Mischung dann auf 46—50° erhitzt. Die Temperatur darf nicht höher sein, und das Aethylenbromür ist im Ueberschusse anzuwenden. Es scheidet sich dabei ein weisses crystallinisches Salz aus, dessen Menge zunimmt, bis die Flüssigkeit sauer zu reagiren anfängt. Man destillirt das überschüssige Aethylenbromür ab, und dunstet, weil das entstandene Salz in Wasser leicht löslich ist, den Rückstand in der Retorte zur Trockene, wäscht ihn mit kaltem Alcohol und lässt ihn ein paar Mal aus der Lösung in absolutem Weingeist crystallisiren. Dieser Körper ist Trimethylbromaethylammonium-

1) A. W. v. Hofmann. Chem. Centralbl. 1858. 913. Compt. rend. TXLVII p. 558. 562.

bromür: $N(CH^3)^3\,C^2H^4\,Br^2$ und bildet sich offenbar durch einfache Vereinigung von einem Aequivalent Bromaethylen und einem Aequivalent Trimethylamin.

Das Brom ist in dieser Verbindung in zwei verschiedenen Formen enthalten. Silberlösung fällt daraus nämlich nur die Hälfte als Bromsilber aus, die andere Hälfte wird selbst beim Kochen nicht niedergeschlagen. Anders verhält es sich bei der Behandlung mit Silberoxyd, welches sämmtliches Brom ausscheidet. Filtrirt man dann ab, und fügt Salzsäure im Ueberschuss zu, so giebt Platinchlorid ein octaedrisches Salz, das in kaltem Wasser schwer, besser in heissem Wasser löslich ist. Auch die Goldchloridlösung erzeugt ein Doppelsalz. Diese beiden haben die Zusammensetzung:

$$[N(CH^3)^3\,C^2H^3Cl]^2\,Pt\,Cl^4$$
$$N(CH^3)^3\,C^2H^3Cl\,Au\,Cl^3\text{ “}$$

Bei den Versuchen, welche später über die Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylidenbromid angestellt wurden, haben Roth[1]) und Weiss[2]) gefunden, dass der dem Trimethylaminaethylenbromid isomere Körper, das Trimethylaminaethylidenbromid, durch Einwirkung von Aethylidenbromid auf Trimethylamin nicht gebildet wird.

Nach A. W. v. Hofmann soll unter anderen als den oben angegebenen Versuchsbedingungen die Reaction zwischen Aethylenbromid und Trimethylamin sich nicht unter Bildung von Trimethylaminaethylenbromid vollziehen. Da nähere Angaben über diesen abweichenden Verlauf fehlen, schien es von Interesse zu sein, die Einwirkung des Aethylenbromids auf Trimethylamin unter denselben Bedingungen wie beim Isobutylenbromid kennen zu lernen. Bei diesem Versuche erwärmte ich Aethylenbromid mit etwas mehr als zwei Molekülen alcoholischer 33 % Trimethylaminlösung in einer Druckflasche im Wasserbade. Bereits nach einer halben Stunde war eine Einwirkung aus der Abscheidung weisser Crystallblättchen in der gelblichen Flüssigkeit zu verzeichnen.

---

1) Roth. Ber. der deutschen chemischen Ges. 1881. 1351.
2) Weiss. Inaugural-Dissert. Erlangen 1887.

Nach zehn Stunden hatte sich die Flüssigkeit dunkelrothbraun gefärbt, und war die Quantität der ausgeschiedenen Crystalle noch bedeutend vermehrt. Letztere waren mit dunkelbraunen, in Alcohol unlöslichen, harzartigen Flocken vermischt.

Diese Flocken, sowie die dunkelbraunrothe Farbe liessen die Vermuthung gerechtfertigt erscheinen, dass das Aethylenbromid auf 2 Moleküle Trimethylamin in ganz anderer Weise eingewirkt haben musste, als beim Isobutylenbromid beachtet war.

Nachdem das ausgeschiedene Einwirkungsprodukt „A“ von der Flüssigkeit mittelst Saugfilters getrennt war, wurde die letztere aus dem Wasserbade unter Zuhilfenahme eines Liebig'schen Kühlers abdestillirt, und so ein dunkelbrauner Rückstand „B“ und ein farbloses Destillat „C“ erhalten, welches schwach alkalisch reagirte und einen eigenthümlichen aldehydartigen Geruch besass. Mit Wasser gemischt entstand keine Trübung, ein Beweis, dass weder Aethylenbromid noch Monobromaethylen vorhanden sein konnte.

Da das Destillat stark nach Aldehyd roch, versuchte ich zunächst durch die gebräuchlichsten Aldehydreactionen die Anwesenheit eines solchen zu eruiren und verwandte hierzu folgende Reagenzien:

1. Silbernitratlösung wurde sogleich reducirt,
2. Kaliumpermanganat entfärbte sich.
3. Mit fuchsinschwefliger Säure gemischt trat eine Rothfärbung ein.

Durch diese Reactionen ist in genügender Weise die Bildung eines Aldehyds dargethan und auch die Entstehung des harzartigen Körpers jetzt leicht erklärlich, indem anscheinend die alcoholische Trimethylaminlösung entsprechend der Kalilauge, welche ja bekanntlich mit Aldehyden Aldehydharze liefert, eingewirkt hatte.

Hierauf ging ich zur näheren Untersuchung des aus geschiedenen Einwirkungsproductes „A“ über, welches schon durch seine verschiedene Crystallform anzeigte, dass in demselben kein einheitlicher Körper vorlag. Ich musste daher mein Augenmerk darauf richten, dieses Gemisch in geeigneter Weise zu trennen.

Diesen Zweck erreichte ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alcohol, wenigstens gelang es mir auf diese Weise, den einen Körper in chemischer Reinheit zu erhalten.

Bei dem Umkrystallisiren schieden sich zunächst kleine, zu Drusen vereinigte Blättchen aus, später erfolgte eine Ausscheidung von grossen, farblosen, tafelförmigen Crystallen, die aber bei der zweiten und dritten Crystallisation immer weniger sich zeigten, so dass zuletzt nur noch die drusenförmigen Crystalle resultirten.

Die verschiedenen Mutterlaugen wurden mit einander vermischt und weiter im Dampfbade eingeengt.

Ueber den einheitlichen Character des zunächst gewonnenen Salzes suchte ich mich zuerst durch den Schmelzpunkt zu vergewissern. Das bei 100° getrocknete Salz zeigte aber selbst über 315° erhitzt nicht die geringste Neigung zum Schmelzen oder zur Zersetzung, selbst auf dem Platinbleche war kein Schmelzen zu beobachten, sondern der Körper verflüchtigte sich vollständig unter Entwickelung widrig riechender Dämpfe.

Eine Brombestimmung liess mich nicht im Zweifel über die chemische Natur dieses Körpers, sie gab Daten, durch welche derselbe als Tetramethylammoniumbromid erkannt wurde.

0,2750 verbrauchten nach dem Trocknen bei 100° unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator 17,9 ccm $^1/_{10}$ Normal Silbernitrat = 0,1432 Br = 52,07 % Br. Nach dem Ansäuren mit Salpetersäure erhielt ich 0,333 Ag Br = 0,1417 Br = 51,52 % Br.

Gefunden		Berechnet für $(CH^3)^4 N Br$.
52,07 %	51,52 %	51,94 % Br.

Tetramethylammoniumplatinchlorid.

$[N(CH^3)^4Cl]^2 Pt Cl^4$.

Obgleich durch obige Zahlen eine ziemliche Sicherheit gegeben war, dass Tetramethylammoniumbromid vorlag, so stellte ich dennoch das Platinsalz desselben auf folgende Weise dar.

Die wässerige Lösung obiger Verbindung wurde mit Chlorsilber in Ueberschuss digerirt, und die abfiltrirte

Chlorverbindung nach dem Ansäuren mit Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen. Es resultirten schön ausgebildete Octaeder, welche in ihrer Form und in ihrem Schmelzpunkte, der bei 286—287 ° gefunden wurde, vollkommen dem Tetramethylammoniumplatinchlorid der Sammlung des hiesigen pharmac. chem. Instituts glichen.

Eine Platinbestimmung gab aus 0,1648 der bei 100° getrockneten Substanz 0,0573 Pt = 34,76 % Pt.

Gefunden	Berechnet für $[N(CH^3)^4Cl]^2 PtCl^4$
34,76 %	35,01 % Pt.

Es lag mir jetzt weiter ob, die Mutterlaugen, welche von der Gewinnung des Tetramethylammoniumbromids herstammten, zu untersuchen. Zu diesem Behufe dunstete ich dieselben im Wasserbade weiter ab und liess zum Crystallisiren erkalten. Auf diese Weise wurden drei Crystallisationen erhalten, die jedoch selbst auch nach zwei- bis dreimaligem Umcrystallisiren kein einheitliches Salz lieferten. Immerhin war es nicht mit grosser Mühe verknüpft, die grossen, farblosen, glasglänzenden, tafelförmigen Crystalle von den kleinen, weissen, warzenförmig gruppirten Blättchen des Tetramethylammoniumbromids durch Auslesen zu trennen.

Schon der Schmelzpunkt, welcher nach dem Trocknen etwas über 230° gefunden wurde und das Verhalten gegen verdünnte Natronlauge, wobei keine Entwickelung von Trimethylamin beobachtet werden konnte, liess in berechtigter Weise vermuthen, dass hier das A. W. v. Hofmann-sche Trimethylaminäthylenbromid entstanden war.

Diese Annahme wurde durch eine Brombestimmung auf titrimetrischem Wege gerechtfertigt, und hierdurch zugleich bestätigt, dass entsprechend den Angaben von A. W. v. Hofmann nur das am Stickstoff gebundene Brom durch Silbernitrat in der Kälte gefällt wird.

0,2064 der getrockneten Verbindung verlangten unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator 8,4 ccm $^1/_{10}$ Normal Silbernitrat, welches 0,0672 Br = 32,55 % Br entspricht.

Gefunden	Berechnet für $C^2H^4BrN(CH^3)^3$ | Br.
32,55 %	32,38 % Brom N.

Die vom Monobromäthylammoniumbromid gewonnenen Mutterlaugen wurden dann weiter eingedampft und über Schwefelsäure ganz zur Trockene gebracht. Beim Uebergiessen dieses Rückstandes mit Natronlauge nahm ich eine Trimethylaminentwickelung wahr, während Tetramethylammoniumbromid und der A. W. v. Hofmann'sche Körper längere Zeit ungelöst blieben.

Um das eventuell vorhandene bromwasserstoffsaure Trimethylamin isolirt zu erhalten, erwärmte ich den Rückstand schwach mit absolutem Alcohol und liess das Filtrat crystallisiren. Da sich jedoch hierbei nur bräunlich gefärbte Crystalle bildeten und ein häufiges Umcrystallisiren wegen der geringen Menge des Salzes nicht rathsam erschien, so hoffte ich, die eventuell vorhandenen Körper nach Ueberführung in die Platinverbindungen besser trennen zu können. Es gelang mir auch, nachdem ich die Bromverbindung in die Chlorverbindung übergeführt hatte, ein Platinsalz zu erhalten, dessen charakteristische Form und dessen Schmelzpunkt, der bei 224° scharf gefunden wurde, sowie das Verhalten gegen Natronlauge mir schon eine ziemlich sichere Handhabe zur Beurtheilung dieses Körpers boten.

Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat. Nach dem Glühen wurden aus 0,1040 der getrockneten Substanz 0,0384 Pt = 36,92 % Pt erhalten.

Gefunden	Berechnet für $[N(CH^3)^3HCl]^2PtCl^4$
36,92 % Pt	36,87 % Pt.

Somit war auch die Bildung von bromwasserstoffsaurem Trimethylamin constatirt, jedoch war dieser Körper nur in kleiner Menge vorhanden.

Das unter obigen Bedingungen ausgeschiedene Einwirkungsprodukt bestand also aus:

Tetramethylammoniumbromid, Trimethylaminäthylenbromid, bromwasserstoffsaurem Trimethylamin und einem Aldehydharze.

Es erübrigte nun noch, den dunkelbraunen Destillationsrückstand „B“ zu analysiren. Denselben engte ich im Wasserbade etwas weiter ein, um ihn dann über Schwefelsäure crystallisiren zu lassen.

Derselbe erstarrte wesentlich schneller als das Einwirkungsproduct von Isobutylenbromid auf Trimethylamin zu einem etwas consistenteren Crystallbrei, der aus 20 gr angewendeten Aethylenbromids ungefähr 10 gr betrug. Letzteres wurde zunächst durch Behandeln mit kaltem Alcohol von dem schwer löslichen Theile befreit, welcher sich nach dem Umcrystallisiren durch seine Crystallform als Tetramethylammoniumbromid und Trimethylaminaethylenbromid mit wenig bromwasserstoffsaurem Trimethylamin vermischt erwies. Aus der alcoholischen Lösung wurde dann durch Erwärmen der Alcohol entfernt und der Rückstand im Wasser gelöst, denn eine Analysirung des erhaltenen Körpers war direct wegen seiner stark hygroscopischen Eigenschaften nicht möglich. Die wässerige Lösung wurde darauf mit Chlorsilber versetzt und das erhaltene Chlorid nach Zusatz von Salzsäure mit Platinchlorid vermischt. Sofort schied sich eine Platinverbindung aus, die anzusprechen ist als

Hexamethylaethylendiaminplatinchlorid.

$$C^2H^4[N(CH^3)^3\,Cl]^2\,Pt\,Cl^4$$

Dieser Körper ist in heissem Wasser äusserst schwer löslich und bildet nach dem Umcrystallisiren kleine, hell orangefarbige Tafeln.

Bei 260° trat Schwärzung ein, bis bei 275—276° derselbe geschmolzen war.

0,1439 der getrockneten Verbindung gaben 0,0506 Pt = 35,16 %.

Gefunden	Berechnet für $C^2H^4\begin{matrix}N(CH^3)^3\,Cl\\N(CH^3)^3\,Cl\end{matrix}Pt\,Cl^4$
35,16 %	35,14 %

Das ursprünglich gebildete Bromid würde als ein Hexamethylaethylendiaminbromür $\begin{matrix}C^2H^4\\(CH^3)^6\end{matrix}>N^2\,Br^2$ zu benennen sein, in welchem durch Behandeln mit Chlorsilber beide

Bromatome substituirt werden, während in dem Trimethylaminaethylenbromid $C^2H^4Br\,N(CH^3)^3$ nur das am Stickstoff

$$|$$
$$Br$$

gebundene Bromatom durch Chlor ersetzt wird.

Dieser Körper reiht sich daher an das von mir dargestellte Hexamethylpseudobutylendiaminbromür an und ist das nächst niedere Homologe des von Roth[1]) aus Trimethylenbromid und Trimethylamin dargestellten Hexamethyltrimethylendiaminbromürs $\begin{matrix}C^3H^6\\(CH^3)^6\end{matrix}\!>\!N^2\,Br^2$.

Hexamethylaethylendiamingoldchlorid.

$$\begin{matrix}C^2H^4\\(CH^3)^6\end{matrix}\!>\!N^2\,Cl^2(Au\,Cl^3)^2$$

Zur näheren Characterisirung und Sicherstellung obiger Formel führte ich das Platinsalz in die Goldverbindung über. Zu diesem Zwecke fällte ich aus der wässerigen Lösung nach schwachem Ansäuren mit Salzsäure das Platin durch Schwefelwasserstoff aus, verjagte den letzteren im Filtrate durch Erwärmen und setzte zu der stark verdünnten Lösung Goldchlorid in Ueberschuss. Die Doppelverbindung crystallisirt in schönen, goldgelben glänzenden Blättchen und ist ebenfalls in heissem Wasser sehr schwer löslich.

Der Schmelzpunkt wurde von der getrockneten Substanz bei 223—225° unter vollkommener Zersetzung gefunden.

Eine Goldbestimmung aus diesem Körper bestätigte mir wiederum die angegebene Zusammensetzung durch folgende Daten:

0,1179 der Gold-Doppelverbindung hinterliessen 0,0564 Au = 47,83 % Au.

Gefunden	Berechnet für $\begin{matrix}(C^2H^4)\\(CH^3)^6\end{matrix}\!>\!N^2\,Cl^2(Au\,Cl^3)^2$
47,83 % Au	47,71 % Au

Die Mutterlauge, aus welcher das Hexamethylaethylendiaminplatinchlorid freiwillig auscrystallisirt war, wurde dann im Wasserbade weiter eingeengt, worauf noch eine

---

1) Roth. Ber. d. chem. Ges. 1881. 1351—52.

kleine Menge obiger Verbindung resultirte. Hiervon abfiltrirt, dampfte ich bedeutend weiter ein und erhielt so ein Platinsalz, welches mit dem oben beschriebenen weder in der Form der Crystalle, noch im Schmelzpunkte übereinstimmte. Nach dem Umcrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser resultirte es in wohl ausgebildeten Octaedern, die in dem Aeusseren, den Löslichkeitsverhältnissen und dem Schmelzpunkte, der nach dem Trocknen der Verbindung bei 213—214° gefunden wurde, vollständig mit dem Neurinplatinchlorid übereinstimmten.

Ein Vergleich mit dem Neurinplatinchlorid der Sammlung des Instituts bestärkte mich in dieser Annahme, die durch eine Platinbestimmung zur Gewissheit wurde.

Aus 0,1519 der getrockneten Doppelverbindung wurden 0,0510 Pt erhalten, welches einem Procentgehalt von 33,57 entspricht.

Gefunden	Berechnet für $[C^2H^3N(CH^3)^3]^2PtCl^4$ / Cl
33,57 %	33,56 % Pt.

Aus dem Vinyltrimethylammoniumplatinchlorid stellte ich mir durch Ausfällen des Platins mit Schwefelwasserstoff, Verjagen des letzteren durch Erwärmen und Zusatz von Goldchlorid die Golddoppelverbindung dar. Dieselbe crystallisirte in schönen, wohl ausgebildeten, goldgelben, in Wasser schwer löslichen Nadeln, die ein federbartartiges Gefüge annahmen. Der Schmelzpunct lag in Uebereinstimmung mit dem Neuringoldchlorid der Sammlung des Instituts bei 238—239°.

Eine von diesem Körper ausgeführte Goldbestimmung ergab die erwartete Zusammensetzung dieses Salzes.

0,2213 der getrockneten Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1023 Au = 46,22 %.

Gefunden	Berechnet für $C^2H^3N(CH^3)^3AuCl^3$ / Cl
46,22 % Au	46,25 % Au.

Nach diesen Analysen kann kein Zweifel über den Character obigen Körpers mehr obwalten und ist somit

eine neue Bildungsweise des physiologisch wichtigen Neurins gefunden.

Das Vinylbromid kann also nur in statu nascendi sich mit Trimethylamin vereinigt haben, da nach früheren Angaben Vinylbromid und Trimethylamin sich nicht addiren lassen.

Aus der Mutterlauge des Neurinplatinchlorids schied sich nach weiterem Eindampfen noch ein Conglomerat grosser, compacter Crystalle ab, welche mit den früher erhaltenen im Aeusseren durchaus nicht übereinstimmten. Dieselben wurden ausgelesen und, um eine grössere Ausbeute hiervon zu erhalten, der Rest der Mutterlauge weiter über Schwefelsäure eingeengt. Jetzt resultirten jedoch zwei verschiedene Verbindungen, prismatische Crystalle und ein nicht einheitlich aussehender Körper. Die prismatischen Crystalle crystallisirte ich mit den zuerst ausgelesenen aus salzsäurehaltigem Wasser um, in welchem sie beim Erwärmen verhältnissmässig leicht löslich waren.

Die erhaltenen Daten einer Platinbestimmung liessen diesen Körper, der jetzt im rhombischen System crystallisirt war, als Dimethylaminplatinchlorid ansprechen.

0,1230 des bei 100° getrockneten Körpers gaben 0,0476 Pt, welches 38,70 % Pt entspricht.

Gefunden	Berechnet für $[N(CH^3)^2 H^2 Cl]^2 Pt Cl^4$
38,70 % Pt	38,93 % Pt.

Der Schmelzpunct, welcher nach dem Trocknen bei 201—202° gefunden wurde, sowie die Crystallform glichen vollkommen dem Dimethylaminplatinchlorid der Sammlung im Institute.

Das neben dem Dimethylaminplatinchlorid in mehr rundlichen, nicht einheitlich aussehenden Crystallgebilden in geringer Menge erhaltene Salz besass einen Platingehalt von 35,97 % Pt und entwickelte mit Natronlauge übergossen den characteristischen Trimethylamingeruch. Ich glaube deshalb wohl annehmen zu dürfen, hier nur unreines Trimethylaminplatinchlorid vor mir zu haben, zumal der Platingehalt von 35,97 % dem Trimethylaminplatinchlorid entsprechenden 36,87 % Pt ziemlich nahe kommt.

Es möge mir nun gestattet sein, zur besseren Uebersicht noch einmal die Körper hier zu recapituliren, welche sich beim längeren Erwärmen von Aethylenbromid mit 2 Molekülen Trimethylamin auf 100° bildeten.

1. Tetramethylammoniumbromid.
2. Trimethylaminaethylenbromid.
3. Bromwasserstoffsaures Trimethylamin.
4. Hexamethylaethylendiaminbromür.
5. Trimethylvinylammoniumbromid.
6. Dimethylaminbromid.
7. Aldehyd.
8. Aldehydharz.

Hieraus ist ersichtlich, wie complicirt die Einwirkung von Aethylenbromid unter den obigen Bedingungen verläuft, während Isobutylenbromid unter denselben Bedingungen nur 3 verschiedene Körper liefert, entstehen hier 8, welche zum Theil vielleicht nach folgenden Gleichungen gebildet worden sein können. Neurinbromid und Trimethylaminbromhydrat entstehen nach der Gleichung

$$2\,N(CH^3)^3 + C^2H^4\,Br^2 = N(CH^3)^3\,HBr + C^2H^3\,N(CH^3)^3 \cdot Br$$

Trimethylaminaethylenbromid bildet sich durch einfache Vereinigung von

$$N(CH^3)^3 + C^2H^4\,Br^2 = C^2H^4\,Br\,N(CH^3)^3 \cdot Br.$$

Hexamethylaethylendiaminbromür durch Anlagerung von 2 Molekülen Trimethylamin an 1 Molekül Aethylenbromid

$$2\,N(CH^3)^3 + C^2H^4\,Br^2 = C^2H^4 \begin{cases} N(CH^3)^3\,Br \\ N(CH^3)^3\,Br. \end{cases}$$

Die Bildung von Aldehyd ist vielleicht auf eine tiefergreifende Zersetzung des intermediär gebildeten Vinylbromids zurückzuführen, umsomehr, als im Destillat kein Vinylbromid nachgewiesen werden konnte. Der harzartige Körper entsteht jedenfalls durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aldehyd.

Die Bildung des Dimethylaminbromhydrats und Tetramethylammoniumbromids, welche ich auf eine tiefergreifende Zersetzung des zunächst gebildeten Trimethylaminaethylen-

bromids oder des Neurins zurückführe, zeigt eine gewisse Aehnlichkeit mit der Zersetzung, welche das Allyltriaethylammoniumbromid bei der Destillation mit wenig Wasser erleidet. Nach E. Reboul[1]) liefert dieses Bromid 1) Triaethylamin, Diaethylamin und ein primäres Ammoniak (wahrscheinlich Allylamin?) 2) Aethylbromid und Allylbromid. 3) Aethylen.

Das nach diesen Angaben abgespaltene Aethylbromid verbindet sich dann jedenfalls mit Triaethylamin in der für die tertiären Monamine characteristischen Weise zu Tetraaethylammoniumbromid.

Ich möchte hier noch die Versuche von H. und A. Malbot[2]) heranziehen, welche sich mit der Einwirkung von Capryljodid auf Trimethylamin beschäftigen, da nach denselben ebenfalls Tetramethylammoniumbromid, Diaethylamin und Trimethylaminjodhydrat gebildet werden. „Die Einwirkung ist sehr complicirt und verschieden von der, welche man bei Jodiden von Propyl, Isobutyl, Isoamyl, Allyl, Isopropyl beachten kann. Man erhält vier Producte statt eines, nämlich: freies Dimethylcaprylamin, Tetramethylammoniumjodid, Trimethylaminjodhydrat und Caprylen. Das Dimethylcaprylamin bildet sich nach der Gleichung $N(CH^3)^3 + C^8H^{17}J = N(CH^3)^2 C^8H^{17} + CH^3J$. Caprylen und Trimethylaminjodhydrat entstehen nach: $N(CH^3)^3 + C^8H^{17}J = N(CH^3)^3 HJ + C^8H^{16}$. Das oben gebildete Jodmethyl findet nach dieser Gleichung Verwendung:

$$N(CH^3)^3 + CH^3J = N(CH^3)^4J.$$

IV. Einwirkung von Propylenbromid auf Trimethylamin.

Ueber die Einwirkung von Propylenbromid auf Trimethylamin liegen bereits Angaben von Roth und Weiss vor.

Zur Gewinnung des Trimethylamin-α-Propylenchlorids ging Weiss von der Annahme aus, dass sich Propylenbromid ähnlich dem Aethylenbromid gegen Trimethyl-

---

1) E. Reboul [C. r. 92. 1464—66].

2) H. u. A. Malbot. B. Par. [3] 6. ü45—47.

amin verhalten würde, und aus dem Additionsproducte beider, dem Trimethylaminpropylenbromid

$$C^3H^6\,Br\,N(CH^3)^3,$$
$$|$$
$$Br$$

das Bromatom der Seitenkette ebenfalls durch feuchtes Silberoxyd unter Entstehung einer doppelten Bindung als Bromwasserstoff abgespalten werden könne.

Jedoch sah er sich in seinen Erwartungen getäuscht, denn er berichtet hierüber folgendermassen:

„Auf mehrfache Weise versuchte ich daher das Propylenbromid mit Trimethylamin zu addiren, indem ich beide Körper verschiedenen Temperaturen aussetzte. Jedoch fand weder beim Erhitzen auf 50—60°, noch bei 100° eine directe Vereinigung statt.

Die aus den betreffenden Reactionsproducten dargestellten Platin- resp. Gold-Doppelsalze ergaben sich nur als Platin- oder Goldverbindungen des Trimethylamins.

Es gelang mir daher ebenso wenig wie früher Roth, das Propylenbromid mit Trimethylamin zu addiren.“

Trotz dieser negativen Erfolge schien es nicht ohne Interesse zu sein zu constatiren, ob nicht unter anderen Bedingungen das Propylenbromid sich dem Isobutylenbromid gegen Trimethylamin ähnlich verhalte. War doch auch bei dem Einwirkungsprodukte von Isobutylenbromid auf Trimethylamin bromwasserstoffsaures Trimethylamin gebildet worden.

Ja in der That konnte ich eine gewisse Uebereinstimmung in der Einwirkungsweise beider Verbindungen konstatiren, indem es mir gelang, einen dem Neurin homologen Körper zu isoliren.

Die beiden genannten Forscher haben jedenfalls mit zu kleinen Quantitäten gearbeitet und daher wegen der geringen Ausbeute an Einwirkungsprodukt in der vom bromwasserstoffsauren Trimethylamin abfiltrirten Mutterlauge das gebildete Homoneurin übersehen.

Zu diesen Versuchen wurde zunächst das käufliche Propylenbromid rectificirt, und nur die zwischen 141—142° übergehenden Theile verwandt und in derselben Weise und

denselben Mengenverhältnissen, wie beim Isobutylenbromid angegeben, mit alcoholischer Trimethylaminlösung 6 Stunden bei 100° in Reaction versetzt.

Nach dieser Zeit hatte sich in der bräunlich gefärbten, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit ein Salz ausgeschieden, welches durch seinen Schmelzpunkt 233—235°, seine Krystallform, sowie durch sein Verhalten gegen Natronlauge sich als bromwasserstoffsaures Trimethylamin zu erkennen gab.

Destillirt man das Filtrat vom Einwirkungsprodukt dann mit Hülfe eines Liebig'schen Kühlers ab, dessen eines Ende in etwas Alcohol taucht, so erhält man einen braunen Rückstand, der nach weiterem Abdunsten auf dem Wasserbade über Schwefelsäure einen stark hygroskopischen Krystallbrei liefert, sowie ein Destillat aus dem man leicht durch Verdünnen mit Wasser ein Monobrompropylen gewinnen kann.

Nach zwei- bis dreimaligem Behandeln des braunen Destillationsrückstandes mit absolutem Alcohol lässt sich dann das bromwasserstoffsaure Trimethylamin ziemlich vollständig entfernen, so dass zur weiteren Charakterisirung des Rückstandes geschritten werden kann.

Wegen der starken hygroskopischen Eigenschaften sah ich mich veranlasst, das Einwirkungsprodukt in die Platinverbindung überzuführen. Zu diesem Zwecke digerirte ich die wässerige Lösung desselben mit überschüssigem Chlorsilber, setzte zu der filtrirten und mit Salzsäure angesäuerten Chlorverbindung Platinchlorid und liess diese Mischung dann über Schwefelsäure krystallisiren.

Nach dem Umkrystallisiren resultirte ein dunkelorangefarbiges, in Schuppen krystallisirtes Platindoppelsalz, welches nach dem Trocknen bei 100° einen Schmelzpunkt bei 249° unter Zersetzung zeigte. Mit dem Roth'schen Apparate wurde derselbe bei 248°—249° gefunden.

0,2103 gr des Platinsalzes gaben 0,0675 Pt = 32,09% Pt.

Bei 100° spaltet obige Verbindung schon beträchtliche Mengen Salzsäure ab, so dass Lackmuspapier stark geröthet wird.

Gefunden	Berechnet für
	$\left[\underset{\displaystyle Cl}{C^3H^5\overset{|}{N}(CH^3)^3}\right]^2 PtCl^4$
32,09 % Pt	32,016 % Pt.

Zur Gewinnung des entsprechenden Golddoppelsalzes dampfte ich alsdann dieses Propenyltrimethylammoniumplatinchlorid nach dem Lösen in Wasser mit Chlorkalium zur Trockene ein, zog den Rückstand genügend mit Alcohol aus, verjagte den Alcohol unter Zusatz von Wasser im Wasserbade und setzte zu der salzsäurehaltigen Flüssigkeit Goldchlorid.

Es resultirte ein citronengelbes, nadelförmiges Goldsalz, welches schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich war. Nach dem Trocknen traten die ersten Erscheinungen des Zusammenschmelzens bei 205° auf, bei 208° schwärzte sich die Substanz, um dann bei 210—211° unter Zersetzung zu schmelzen.

Eine Goldbestimmung zeigte jedoch nicht einen der Platinverbindung entsprechenden Goldgehalt, denn

0,1625 des Goldsalzes gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,0776 Au = 47,90 % während die Formel

$$\underset{\displaystyle Cl}{C^3H^5\overset{|}{N}(CH^3)^3}\,AuCl^3 \quad 44,77\,\%\ Au$$

verlangt, so dass hier anscheinend eine Spaltung oder Zersetzung des Propenyltrimethylammoniumchlorids eingetreten ist.

Ich sah mich daher veranlasst wieder die ursprüngliche Bromverbindung darzustellen, und dieselbe dann nach dem Behandeln mit Chlorsilber direct in das Goldsalz überzuführen.

Die beiden ersten Krystallisationen erwiesen sich ebenfalls nach dem Schmelzpunkte, der bei 185—195° gefunden wurde — bei 160° ballte sich die Substanz schon zusammen — nicht als ein einheitliches Produkt.

Die dritte Krystallisation zeigte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 199—202° und gab, wenn auch kein befriedigendes, so doch ein besseres Resultat bei der Goldbestimmung, so dass die obigen Platin- und Goldsalze

als Verbindungen des Propenyltrimethylammoniumchlorids $C^3H^5N(CH^3)^3Cl$ anzusehen sind und somit das bereits von Weiss gesuchte Homologe des Neurins gefunden ist.

0,1680 dieses bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,0741 Au = 44,10 % Au.

Gefunden	Berechnet für $C^3H^5N(CH^3)^3AuCl^3$ / Cl
44,10 % Au	44,77 % Au.

Die vierte Krystallisation besass einen Schmelzpunkt von 206—235°.

Weitere Charakterisirungen konnten mit dem Körper aus Mangel an Material leider nicht vorgenommen werden.

Dieses Propenyltrimethylammoniumchlorid ist dem Allyltrimethylammoniumchlorid isomer, da Identität mit der letzten Verbindung durch das Platinsalz, welches in Octaedern krystallisirt und bei 215° schmilzt (Partheil, Weiss) nicht beobachtet werden konnte.

Auch scheint das Goldsalz, abweichend von der entsprechenden Allylverbindung, leicht zersetzlich zu sein.

Den Vorgang bei der Bildung dieses Homologen von Neurin dürfte folgende Gleichung erklären.

$$N(CH^3)^3 + C^3H^6Br^2 = N(CH^3)^3HBr + C^3H^5Br.$$
$$C^3H^5Br + N(CH^3)^3 = C^3H^5N(CH^3)^3Br.$$

Hierauf ging ich zur weiteren Charakterisirung der Mutterlauge vom oben erwähnten Platinsalze über. In dieser hatten sich, über Schwefelsäure aufbewahrt, noch rundliche, braune, an der Luft grau werdende Krystallgebilde und orangefarbige, zu Drusen vereinigte Krystalle ausgeschieden. Die warzenförmigen, braunen Krystalle schmolzen nach dem Trocknen bei 217° und gaben aus 0,0987 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz 0,0331 Pt. = 33,53 %. Nach diesem Platingehalte kann man vermuthen, dass sich ein Homologes des Vinyldimethylammoniumplatinchlorids gebildet hat, welches jedoch wegen der geringen Menge der isolirten Verbindung nicht weiter untersucht werden konnte. Es darf dieses nicht Wunder nehmen, zumal das Vorhandensein des Dimethylamins noch später constatirt werden wird.

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}N\,(CH^3)^2\,HC^3\,H^5 \\ | \\ Cl\end{matrix}\right]^2 Pt\,Cl^4$
33,53 % Pt.	33,55 % Pt.

Bei den drusenförmigen Krystallen wurde der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren etwas höher, bei 219 bis 220°, gefunden. Eine Platinbestimmung ergab folgende Daten:

0,1368 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,0347 Pt = 25,36 % Pt.

Gefunden	Berechnet für $\left[\begin{matrix}C^3\,H^6\,Br\,N\,(CH^3)^3 \\ | \\ Cl\end{matrix}\right]^2 Pt\,Cl^4$
25,36 % Pt.	25,14 % Pt.

Nach diesem Platingehalte könnte ein Homologes von Trimethylaminäthylenbromid gebildet sein, jedoch muss ich die chemische Natur auch dieses Körpers, welcher ebenfalls nur in geringer Menge vorlag, als zweifelhaft bezeichnen.

Aus der weiter eingedampften Mutterlauge waren dann noch rhombische Krystalle erhalten, welche bei 200° schmolzen, ein Schmelzpunkt, der mit dem des Dimethylaminplatinchlorids übereinstimmt.

Eine von diesem Körper ausgeführte Platinbestimmung gab Zeugniss, dass der vermuthete Körper wirklich vorlag.

0,1812 der über Schwefelsäure ohne Wasserverlust getrockneten Substanz gaben 0,0706 Pt = 38,96 % Pt.

Gefunden	Berechnet für $[N\,(CH^3)^2\,H\,H\,Cl]^2\,Pt\,Cl^4$
38,96 % Pt	38,93 % Pt.

Hiermit waren die Untersuchungen des Destillationsrückstandes beendet und blieb nur noch übrig das Destillat zu untersuchen.

Aus diesem war wie schon erwähnt, wieder eine Halogenverbindung des Propylens durch Wasserzusatz abzuscheiden. Letztere wurde mittelst Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, gewaschen, mit Chlorcalcium und zuletzt mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat entwässert und dann der Siedepunkt bestimmt.

Bei 58—65° ging fast die ganze Menge über und nur wenige Tropfen bei 65—70°.

Der Siedepunkt des α-Monobrompropylens liegt bei 59,5—60°, der des β-Monobrompropylens liegt 47—48°.

Hieraus gewinnt es den Anschein, als ob im Destillate nur das α-Monobrompropylen vorlag.

Das gewöhnliche Propylenbromid $CH^3-CHBr-CH^2Br$, dessen Siedepunkt bei 141,6° liegt, giebt mit Kalilauge behandelt ein Gemenge von α-Brompropylen $CH^3-CH=CHBr$ und β-Brompropylen $CH^3-CBr=CH^2$. Da das β-Brompropylen bedeutend leichter Bromwasserstoff addirt als das α-Brompropylen, so möchte ich vermuthen, dass das gebildete Propenyltrimethylammoniumbromid auch die β-Verbindung des Brompropylens ist, und ihm daher die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C-N(CN^3)^3 \\ \| \quad | \\ CH^2 \quad Br \end{array}$$

zukommt, zumal im Destillat kein β-Monobrompropylen nach dem Siedepunkte gefunden wurde.

In Bezug auf die Bildung des Dimethylaminbromhydrats verweise ich wieder auf die Bildung desselben Körpers beim Aethylenbromid.

Nach diesen Untersuchungen wurden in dem Einwirkungsproducte des Propylenbromids auf Trimethylamin gefunden:

1. Bromwasserstoffsaures Trimethylamin,
2. β Propenyltrimethylammoniumbromid,
3. Dimethylaminbromhydrat,
4. α-Monobrompropylen.

Verhalten des Propylenbromids gegen zwei Moleküle Trimethylamin bei gewöhnlicher Temperatur.

Um mich zu vergewissern, ob auch bei gewöhnlicher Temperatur aus Trimethylamin und Propylenbromid schon Trimethylaminbromhydrat abgespalten wird, schloss ich nur eine kleine Menge Propylenbromid mit etwas mehr

als zwei Molekülen 33 % absolut-alkoholischer Trimethylaminlösung in ein passendes Gefäss ein und überliess die Mischung ohne Anwendung von Wärme längere Zeit der Einwirkung.

Nach etwa vier Wochen hatten sich in der gelbbraun gefärbten Flüssigkeit Krystalle abgeschieden. Diese sammelte ich auf einem Saugfilter, wusch sie mit wenig absolutem Alkohol nach, um sie dann aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren.

Hierbei schieden sich zuerst Krystalle aus, welche mit bromwasserstoffsaurem Trimethylamin Aehnlichkeit hatten

Eine Brombestimmung bestätigte mir die Bildung dieses Körpers.

Aus 0,1109 der getrockneten Substanz wurden auf maassanalytischem Wege mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitrat 0,0632 Br = 56,98 % Br gefunden.

Gefunden	Berechnet für $N(CH^3)^3 HBr$
56,98 %	57,14 % Br.

Hiermit ist also bewiesen, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur unter obigen Bedingungen Bromwasserstoff abgespalten wird.

Aus der Mutterlauge krystallisirte nach dem Verdunsten über Schwefelsäure noch ein ganz anderes nadelförmiges, hygroskopisches Salz. Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde vorläufig bei 187—192° gefunden, während der des bromwasserstoffsauren Trimethylamins bedeutend höher liegt. Mit Natronlauge übergossen war kein Trimethylamingeruch zu bemerken, auch wurde dieser Körper nicht so schnell von der Lauge aufgelöst, wie es beim Trimethylaminsalz der Fall ist.

Weitere Untersuchungen konnten mit diesem Körper aus Mangel an Material nicht vorgenommen werden, so dass ich erst später hierüber weiter berichten werde.

V. Einwirkung von tertiärem Amylenbromid auf Trimethylamin.

Nachdem ich nun versucht hatte, Aufschlüsse über die Einwirkungsweise von Aethylenbromid, Propylenbromid, Isobutylenbromid und Pseudobutylenbromid auf Trimethyl-

amin zu erlangen, zog ich zum Schluss noch das Amylenbromid in den Bereich meiner Untersuchungen.

O. Schmiedeberg und E. Harnack[1]) haben bereits das Verhalten von käuflichem Amylenbromid gegen Trimethylamin studirt, sie berichten hierüber folgendermassen:

„Das Valeryltrimethylammoniumchlorid $N\left\{\begin{matrix}(CH^3)^3\\C^5H^9\\Cl\end{matrix}\right.$ stellt man aus dem käuflichen Amylenbromid dar, indem man es während einiger Tage bei 50—60° auf wässeriges Trimethylamin einwirken lässt und das Produkt in wässeriger Lösung unter Erwärmen mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt. Hierbei scheint sich nur die Valerylbase zu bilden. Man neutralisirt diese mit Salzsäure und fällt sie aus alkoholischer Lösung mit Platinchlorid aus. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet sich das Valeryltrimethylammoniumplatinchlorid beim Erkalten der concentrirten Lösungen in gelben, grossen oder kleineren, halbkugelförmigen Massen aus, die aus dicht aneinander liegenden, kleinen, unregelmässigen Krystallblättchen bestehen, welche auch beim Liegen in der Mutterlauge keine Umwandlung erfahren.

Dieses Platinsalz hat die Formel $(C^8H^{18}NCl)^2 + PtCl^4 + H^2O$. Das Wasser lässt sich jedoch durch Trocknen nicht entfernen, gegen 150° tritt Zersetzung der Verbindung ein, bevor das Krystallwasser fortgegangen ist. Die Analysen beziehen sich daher auf die über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknete Substanz.

Die aus dem reinen Chlorid dargestellte Goldverbindung krystallisirt in dünnen, unregelmässigen, in kaltem Wasser schwer löslichen Plättchen. Sie enthält kein Krystallwasser.“

Um zu meinen Versuchen ein reines, einheitliches Amylenbromid verwenden zu können, ging ich aus von tertiärem Amylalkohol $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)—CH^2CH^3$. Auf diesen liess ich 24 Stunden die vierfache Menge eines Gemisches

---

1) O. Schmiedeberg u. E. Harnack. Arch. f. experiment. Pathol. und Pharm. Bd. 6.

aus gleichen Gewichtstheilen Wasser und concentrirter Schwefelsäure einwirken. Das unter sorgfältiger Abkühlung dann gewonnene Destillat wurde darauf nach dem Entwässern mit Chlorcalcium rectificirt, wobei die Hauptmenge des Amylens bei 39—41° überging, um darauf bromirt zu werden.

Ueber die Halogenderivate des Amylens berichtet J. Kondakoff.[1])

„Fügt man allmählich trockenes Brom zum trockenen, durch Schnee und Salz abgekühlten Amylen hinzu, so entsteht, wie überhaupt bei den Amylenen und den anderen Olefinen, das entsprechende Additionsprodukt ohne bemerkbare Beimengung der übrigen Produkte und ohne sichtbare Abscheidung von Bromwasserstoff.“

Eine genauere und bessere Vorschrift zur Darstellung von Amylenbromid liegt von Carl Hell und Meyer Wildermann[2]) vor, nach dessen Vorschrift ich auch bei der Bromirung des Amylens verfuhr.

Dieselben berichten folgendermassen:

„Lässt man mittelst eines, zu einer Spitze ausgezogenen Scheidetrichters das Brom in einer etwas weniger als aequivalenten Menge zu dem Amylen, welches sich in einem Kolben am Rückflusskühler mit Quecksilberabschluss befindet, so langsam unter Ausschluss des direkten Sonnenlichtes fliessen, dass keine Tropfen in der Kühlröhre wahrnehmbar werden, so vereinigt sich das Brom mit dem Amylen unter hörbarem Zischen und starker Wärmeentwicklung. Das Einwirkungsprodukt wird durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser von Bromwasserstoff und etwaigem freiem Brom befreit, durch Chlorcalcium getrocknet, zuerst bei gewöhnlichem Atmosphärendruck bis 130—135°, dann der Rückstand unter vermindertem Drucke bei 12 mm abdestillirt und fraktionirt.

Der Siedepunkt des Dibromids liegt bei 12 mm Druck

---

1) J. Kondakoff. Ber. der deutschen chemischen Gesellschaft. 24. Jahrg No. 6.

2) Carl Hell und Meyer Wildermann. Chemische Gesellschaft. 24. Jahrg. No. 2.

bei 61,5°, bei gewöhnlichem Druck bei 175°. Bei 130—140° spaltet das Dibromid etwas Bromwasserstoff ab.“

Bei Befolgung dieses Ganges machte ich die Beobachtung, dass schon bei 110 eine deutliche Abspaltung von Bromwasserstoff eintrat. Das Amylenbromid konnte nicht bei 12 mm Druck destillirt werden, da mit Hülfe der Saugpumpe nur ein Druck von 15 mm erreicht wurde. Bei 40° begann die Destillation in geringem Massstabe, bei 74° ging der grösste Theil über, bis bei 80° nichts mehr destillirte, wobei eine sauer reagirende, braun gefärbte Flüssigkeit zurückblieb, wahrscheinlich von höher bromirten Verbindungen.

Das rektificirte Amylenbromid brachte ich darauf mit etwas mehr als zwei Molekülen alkoholischer 30%iger Trimethylaminlösung bei 100° in einer Druckflasche 10 Stunden in Reaktion.

Die Einwirkung schien hier, nach der braunrothen Farbe und nach der Form des ausgeschiedenen Salzes zu urtheilen, ähnlich dem Isobutylenbromid zu verlaufen.

In der That wurde auch das ausgeschiedene Salz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als bromwasserstoffsaures Trimethylamin erkannt, denn 0,5843 der bei 100° getrockneten Verbindung gaben in Wasser gelöst nach dem Ansäuren mit Salpetersäure und Ausfällen mit Silbernitrat

0,7836 Ag Br = 0,3334 Br = 57,05% Br.

Gefunden	Berechnet für $N(CH^3)^3 H Br$
57,05% Br	57,14% Br.

Die vom bromwasserstoffsauren Trimethylamin abfiltrirte Flüssigkeit gab dann ein Destillat, aus welchem durch Zusatz von Wasser eine Halogenverbindung des Amylens abgeschieden wurde. Jedoch zeigte es sich, dass die Flüssigkeit nach dem Entwässern mit Chlorcalcium und zuletzt mit frisch ausgeglühtem Kaliumkarbonat keinen einheitlichen Siedepunkt besass. Bei 68—108° ging nur sehr wenig über, etwas mehr bei 108—115°, der grösste Theil zwischen 115—124°.

Auch entsprach der Bromgehalt nicht der Berechnung.

0,6486 der zwischen 115—124° rektificirten Flüssigkeit gaben nach Carius mit rauchender Salpetersäure und Silhernitrat in einem

zugeschmolzenen Glasrohre auf 170° erhitzt 0,7093 Ag Br = 0,3008 Br = 46,37 % Br.

Gefunden	Berechnet für C^5H^9Br
46,37 % Br	53,69 % Br.

Die vorliegende Bromverbindung scheint daher kein einheitliches Monobromamylen zu sein, sondern noch andere Kohlenstoffverbindungen zu enthalten.

In dem Destillationsrückstande hatte sich nach 12 Stunden noch etwas Trimethylaminbromhydrat abgeschieden.

Hiervon abfiltrirt wurde die Flüssigkeit weiter im Wasserbade eingedampft und nach dem Aufbewahren über Schwefelsäure ein brauner Krystallbrei erhalten, der ebenfalls stark hygroskopisch war. Diesen behandelte ich zweimal in der beim Isobutylen angegebenen Weise mit absolutem Alcohol, um noch vorhandenes Trimethylaminsalz möglichst zu entfernen. Es resultirten auf diese Weise aus 60 gr Amylenbromid 30 gr dieses Rückstandes. Eine grössere Ausbeute war selbst nach dreitägigem Erhitzen von Amylenbromid und Trimethylamin nicht zu erzielen; auch erwies sich ein Krystallisiren dieses Rückstandes durch Auflösen in absolutem Alcohol und Zusatz von Aether als ein vergeblicher Versuch.

Es war daher nur möglich, den Rückstand durch seine Platin- und Goldverbindungen zu charakterisiren.

Zur Darstellung derselben setzte ich wie früher einen Theil des Einwirkungsproduktes mit Chlorsilber um und versetzte die Hälfte dieses abfiltrirten Chlorids nach dem Ansäuren mit Salzsäure mit Platinchlorid; die andere Hälfte wurde vorläufig für das Goldsalz aufbewahrt.

Das nach weiterem Eindampfen erhaltene Platinsalz stellte nach dem Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser kleine orangefarbige Blättchen des Valeryltrimethylammoniumplatinchlorids dar, die halbkugelförmig angeordnet waren.

In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr schwer, leichter in heissem löslich.

Nach dem Trocknen bei 100° liegt der Schmelzpunkt ungefähr bei 206°, genau konnte derselbe nicht ermittelt

werden, da Zahlen gefunden wurden, welche zwischen 202 — 208° lagen.

Die Angaben von O. Schmiedeberg und E. Harnack, dass obiges Platinsalz mit einem Moleküle Wasser krystallisirt, welches durch Trocknen bei 100° nicht zu entfernen ist, scheint durch die folgenden Analysen der Platinsalze, welche aus verschiedenen Einwirkungsprodukten gewonnen und häufiger umkrystallisirt waren, bestätigt zu sein.

Die Daten beziehen sich auch wie bei O. Schmiedeberg und E. Harnack auf die über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknete Subtanz.

0,2952	des	Platinsalzes	gaben	0,0834 Pt	= 28,25 % Pt
0,2379	„	„	„	0,0673 „	= 28,28 % „
0,2013	„	„	„	0,0569 „	= 28,26 % „
0,2126	„	„	„	0,0601 „	= 28,26 % „
0,2435	„	„	„	0,0711 „	= 28,29 % „

Gefunden

I	II	III	IV	V
28,25	28,28	28,26	28,26	28,29.

Berechnet für

$[C^5H^9N(CH^3,^3Cl]^2PtCl^4$	$[C^5H^9N(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4 + H^2O$
Pt = 29,31	28,53

Es stehen demnach die gefundenen Werthe mit dem Platinsalze mit einem Moleküle H^2O in befriedigendem Einklange.

Um mich über die Zusammensetzung obigen Körpers noch weiter zu vergewissern, unterwarf ich auch das Goldsalz, welches durch Zusatz von Goldchlorid zu der mit Chlorsilber umgesetzten salzsäurehaltigen Flüssigkeit erhalten wurde, einer Goldbestimmung und einer Elementaranalyse.

Valeryltrimethylammoniumgoldchlorid.

$C^5H^9N(CH^3)^3ClAuCl^3$.

Dieses Goldsalz bildet goldgelbe, kleine krystallinische Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heissem löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt nach dem Trocknen bei 193°.

Die Goldbestimmung gab folgende Resultate:

Das zuerst ausgeschiedene Salz besass einen Schmelzpunkt bei 197 — 199 ° und ergab aus 0,1725 der getrockneten Substanz 0,0718 Au = 41,62 % Au.

0,2358 derselben Verbindung gaben 0,0982 Au = 41,64 % Au.

Nach weiterem Eindampfen wurde dann ein Salz erhalten, welches nach dem Trocknen bei 193 ° schmolz.

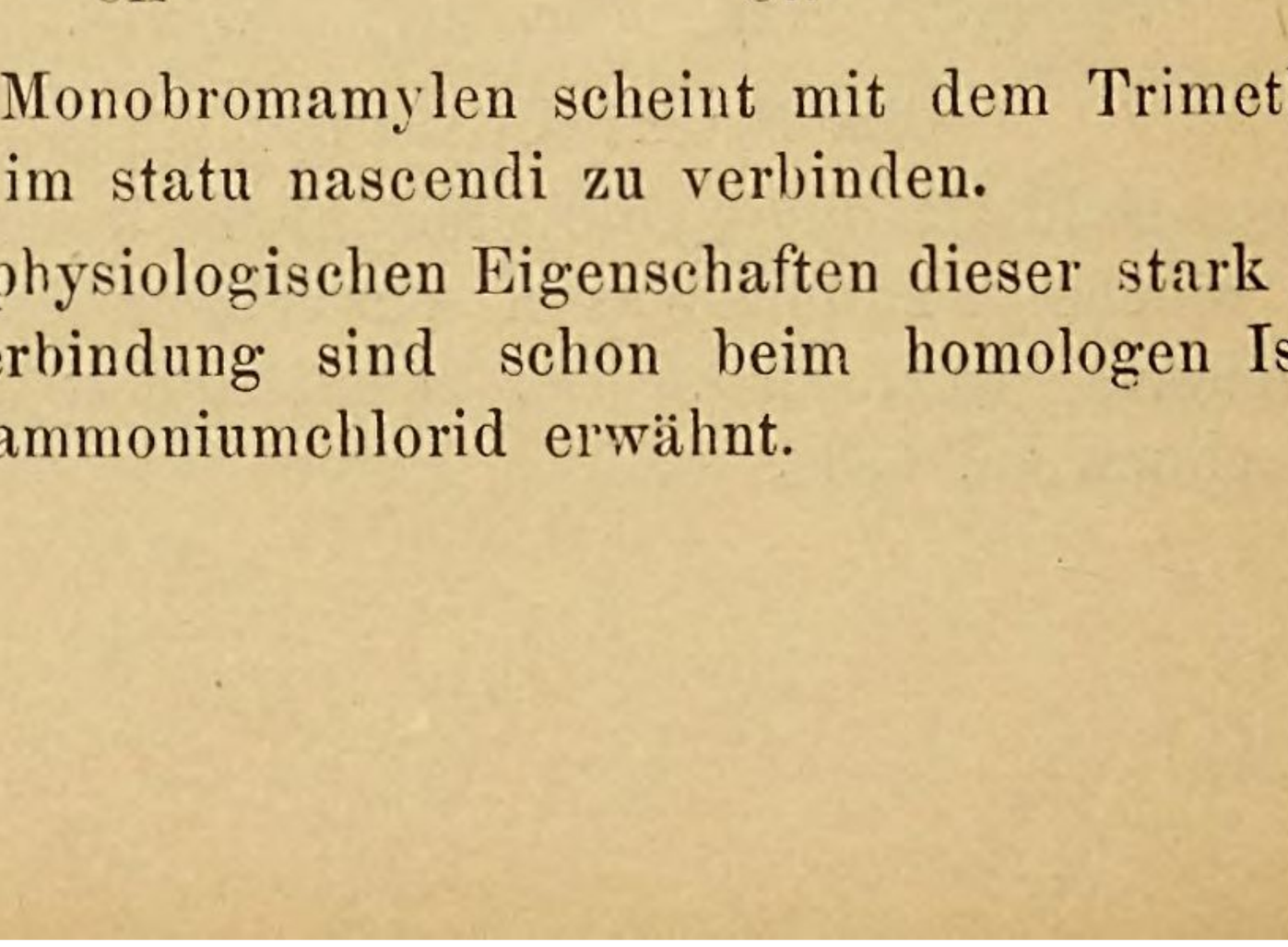
Eine mit diesem Salze ausgeführte Goldbestimmung ergab aus 0,1823 der getrockneten Substanz 0,0766 Au = 42,01 % Au.

Die Elementaranalyse gab mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale aus 0,3133 Substanz 0,1115 H^2O = 0,012388 H = 3,95 % H und 0,2333 CO^2 = 0,0636 C = 20,30 % C.

Eine Goldbestimmung aus einem späteren Einwirkungsprodukte ergab aus 0,2376 der getrockneten Substanz 0,1003 Au = 42,21 % Au.

	Gefunden		Berechnet für
I	II	III	$C^5 H^9 N (CH^3)^3 Cl Au Cl^3$
C = 20,30 %	—	—	C = 20,59
H = 3,95 %	—	—	H = 3,86
Au = —	42,01 %	42,21 %	Au = 42,08.

Nach diesen Analysen und zwar sowohl der Platin- als auch der Goldverbindung kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass hier ein Homologes des Neurins, das Valeryltrimethylammoniumbromid, nach folgender Gleichung gebildet ist.



Das Monobromamylen scheint mit dem Trimethylamin sich nur im statu nascendi zu verbinden.

Die physiologischen Eigenschaften dieser stark giftigen Valerylverbindung sind schon beim homologen Isocrotyltrimethylammoniumchlorid erwähnt.

Hexamethylamylendiaminplatinchlorid

$$\left.\begin{matrix} C^5H^{10} \\ (CH^3)^6 \end{matrix}\right\rangle N^2\,Cl^2\,Pt\,Cl^4.$$

Diese Verbindung krystallisirte aus den Mutterlaugen der obigen Platinsalze in grossen, orangefarbigen Nadeln, welche nach dem Trocknen bei 100° bei 203° schmolzen. Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat.

0,2220 Substanz, ohne Gewichtsverlust bei 100° getrocknet, gab 0,0726 Pt = 32,70 % Pt.

Das Salz aus einer anderen Mutterlauge verlor ebenfalls nicht an Gewicht beim Trocknen. 0,2083 hiervon gaben 0,0672 Pt = 32,21 % Pt. 0,2611 gaben mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale verbrannt

$$0{,}2122\ CO^2 = 0{,}0578\ C = 22{,}13\ \%\ C \text{ und}$$
$$0{,}1107\ H^2O = 0{,}0123\ H = 4{,}71\ \%\ H$$

Die Verbrennung eines neu dargestellten Salzes gab aus 0,1505 getrockneter Substanz 0,1219 CO^2 = 0,0332 C = 22,04 % C und 0,0680 H^2O = 0,0075 H = 4,98 % H.

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C^5H^{10}[N(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4$
C =	22,13	22,04	--	—	22. 16
H =	4,71	4,98	—	—	4. 70
Pt =	—	—	32,70	32,21	32. 66

Nach diesen Analysen liegt das Platinsalz eines Körpers vor, bei dessen Bildung auf ein Molekül Amylenbromid zwei Moleküle Trimethylamin addirt wurden, und in welchem dann beide Bromatome durch die Behandlung mit Chlorsilber durch Chlor substituirt sind. Dieses Hexamethylamylendiaminplatinchlorid und das im Vorstehenden beschriebene Hexamethylpseudobutylendiaminplatinchlorid unterscheiden sich von ihren Homologen, dem Hexamethyläthylendiaminplatinchlorid und dem Hexamethyltrimethylendiaminplatinchlorid ausser durch die Krystallform auch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse. Während die beiden ersten Körper verhältnissmässig leicht in Wasser löslich sind, sind die beiden letzten sogar in heissem Wasser schwer löslich.

Dieses Hexamethylamylendiaminplatinchlorid versuchte ich zur weiteren Charakterisirung in das Goldsalz überzuführen.

Ich fällte deshalb das Platin mit Schwefelwasserstoff aus, verjagte letzteren durch Erwärmen und fügte dann Goldchlorid hinzu.

Das ausgeschiedene Salz wurde darauf aus einer grösseren Menge Wasser umkrystallisirt und hierdurch in federbartartig angeordneten, gelben Nadeln erhalten.

Eine Goldbestimmung gab jedoch sonderbarerweise nicht das erwartete Resultat.

Aus 0,1637 der bei 100° getrockneten Verbindung wurden 0,0685 Au = 41,87 % Au erhalten.

Dieser Goldgehalt stimmt nicht mit dem Hexamethylamylendiamingoldchlorid, für welches nach der Formel

$$C^5 H^{10} [N(CH^3)^3 Cl Au Cl^3]^2$$

45,39 % Au berechnet sind, wohl aber mit dem des Valeryltrimethylammoniumgoldchlorids überein. Für diese Annahme spricht auch der Schmelzpunkt, der nach dem Trocknen der Substanz bei 191 – 192° gefunden wurde.

Gefunden	Berechnet für $C^5 H^9 N (CH^3)^3 Cl Au Cl^3$
41,87 %	42,08 % Au.

Dieselbe Eigenthümlichkeit constatirte ich schon bei der Ueberführung des Hexamethylpseudobutylendiaminplatinchlorids in das Goldsalz, denn letzteres besass nicht die Formel des Platinsalzes, sondern stimmte vielmehr mit dem Pseudocrotyltrimethylammoniumgoldchlorid überein.

Einwirkung von Brom auf Valeryltrimethylammoniumbromid.

Da nach aller Wahrscheinlichkeit in dem oben beschriebenen Valeryltrimethylammoniumbromid eine doppelte Bindung vorhanden war, so hoffte ich durch Anlagerung von zwei Bromatomen zu einem Dibromamyltrimethylammoniumbromid, oder zuerst zu einem Perbromid desselben zu gelangen, aus dem dann durch Kochen mit Alcohol das Dibromamyltrimethylammoniumbromid sich abscheiden liess.

Um diesen Versuch zu verfolgen, löste ich den Krystallbrei des Einwirkungsproductes in der zweifachen Menge kalten Chloroforms auf und setzte hierzu allmählich eine Lösung von Brom in der gleichen Menge Chloroform unter

Abkühlen hinzu. Dass hierbei eine Einwirkung des Broms statthatte, machte sich schon durch die freiwillige Erwärmung der Mischung und durch die sofortige Abscheidung eines dunkel-braunrothen, schweren, öligen Liquidums bemerkbar. Jedoch zeigte dieses Perbromid ein von der entsprechenden Isocrotylverbindung abweichendes Verhalten. Während das Perbromid des letzteren erst nach längerer Zeit krystallinisch wurde, war das Perbromid der Valerylverbindung schon nach einigen Stunden, etwa zum dritten Theil zu blättchenförmigen, braunrothen Krystallen ausgebildet. Diese Krystalle erwiesen sich jedoch als sehr unbeständig, indem sie stark Brom exhalirten und an der Luft sehr schnell zerflossen; auf Thonplatten über Aetzkalk aufbewahrt, entwickelten sie stark Bromwasserstoff und verschwanden nach einigen Tagen nur unter Zurücklassung eines gelben Fleckes. Auch in dem flüssig bleibenden Theile des Perbromids lösten sie sich nach zwei Tagen vollständig wieder auf. In ein Glasrohr eingeschmolzen, waren sie jedoch lange Zeit haltbar. In kaltem Wasser sind sie unlöslich; beim Kochen mit Alkohol, schneller mit Wasser werden sie zu einer schwach gelben Flüssigkeit gelöst.

Zur Charakterisirung dieses Perbromids führte ich von diesem Körper eine Perbrom- und eine Gesammtbrombestimmung aus. Um den Perbromgehalt festzustellen, löste ich den möglichst schnell auf Thonplatten getrockneten Körper in alkoholischer Jodkaliumlösung bei gewöhnlicher Temperatur auf, verdünnte mit Wasser und titrirte unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat.

0,4181 verbrauchten auf diese Weise behandelt 32,0 ccm = 0,2560 Br = 61,22 % Br.

Gefunden	Berechnet für $C^5H^9Br^3N(CH^3)^3 + 8\,Br$
Perbrom 61,22 % Br	63,49 % Br.

Der Gesammtbromgehalt wurde nach Carius ermittelt.

0,3091 Substanz gaben mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat in zugeschmolzenem Glasrohre auf 160° sechs Stunden erhitzt 0,6317 Ag Br = 0,2687 Br = 86,92 % Br.

Gefunden	Berechnet für $C^5H^9Br^3N(CH^3)^3 + 8\,Br$
Gesammtbrom 86,92 %	87,30 % Br.

Hiernach sind also von dem Valeryltrimethylammoniumbromid unter Aufhebung der doppelten Bindung 10 Atome Brom addirt, und zwar acht als Perbrom.

Der flüssig bleibende Theil des fraglichen Perbromids erstarrt bei 0^0 zu einer gleichförmigen, körnigen Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur schnell wieder flüssig wird.

Durch Kochen des krystallinischen Perbromids mit Alkohol gelang es nicht, das Dibromamyltrimethylammoniumbromid in reiner Gestalt zu gewinnen. Es resultirte nach dem Verdunsten des Alkohols nur eine syrupartige Masse, aus der durch Zusatz von Alkohol und Aether nur wenige Krystalle von Trimethylaminbromhydrat erzielt werden konnten.

0,2018 des letzteren gaben nach Carius mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf 160^0 erhitzt 0,2712 Ag Br = 0,1154 Br = 57,18 % Br.

Gefunden	Berechnet für $N(CH^3)^3HBr$
57,18 % Br	57,14 % Br.

Erst nach längerer Zeit ging die syrupartige Masse des Dibromids in einen Krystallbrei über.

Der flüssig bleibende Theil des Perbromids, welcher selbst nach $1^1/_2$jähriger Aufbewahrung über Aetzkalk nicht krystallinisch geworden war, verhält sich ebenso wie die Krystalle desselben.

Den aus dem Perbromid erhaltenen Krystallbrei löste ich behufs weiterer Charakterisirung in Wasser auf. Hierbei trübte sich die Flüssigkeit in Folge Abscheidung kleiner, heller, ölartiger Tropfen.

Das Auftreten dieser in Wasser unlöslichen Tropfen, wahrscheinlich einer Halogenverbindung des Amylens, deutete bereits darauf hin, dass hier wenigstens ein theilweises Zerfallen der ursprünglichen Verbindung stattgefunden haben musste.

Die geklärte, wässerige Lösung, welche saure Reaktion zeigte, führte ich durch Digeriren mit Chlorsilber in das Chlorid über, und fügte zu einem Theile der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit Platinchlorid, zum anderen Goldchlorid.

Das zuerst ausgeschiedene Platinsalz bildete nach dem Umkrystallisiren warzenförmige, kleine Krystalle, die bei 184° unter Zersetzung schmolzen.

0,1904 verloren bei 100° getrocknet 0,0059 H^2O = 3,09 % H^2O und gaben 0,0471 Pt = 25,52 % auf wasserfreies Salz, 24,73 % Pt auf wasserhaltiges berechnet.

Aus der Mutterlauge desselben resultirten orangefarbige, drusenförmig angeordnete Blättchen, welche ebenfalls umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt lag nach dem Trocknen bei 215° ohne Zersetzung. 0,2218 zeigten bei 100° getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,0018, bei 110° blieb derselbe constant, so dass kein Krystallwasser in dem Körper enthalten sein konnte. Nach dem Glühen wurden 0,0583 Pt erhalten, welches auf wasserfreie Substanz berechnet 26,50%, auf wasserhaltige 26,28% Pt entspricht.

Aus einem anderen Einwirkungsprodukte von Trimethylamin auf Amylenbromid erhielt ich ebenfalls nach dem bisher beschriebenen Gange abermals ein drusenförmiges, aus Blättchen bestehendes Platinsalz. Nach dem Umkrystallisiren lag der Schmelzpunkt desselben ebenfalls bei 215° unter Zersetzung.

0,2308 verloren nach dem Trocknen bei 100°, 0,0017 = 0,73 %. An Platin wurden erhalten 0,0584 = 25,49 % auf wasserfreie, auf wasserhaltige Substanz berechnet 25,30 % Pt.

Die Resultate dieser drei Bestimmungen entsprechen aber nicht im entferntesten der Formel des Dibromamyltrimethylammoniumplatinchlorids.

Gefunden			Berechnet für
I	II	III	
			$C^5H^9Br^2N(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4$
25,52	26,50	25,49	19,77 % Pt.

Es gewinnt nach diesen Analysen beinahe den Anschein, als ob aus dem Dibromamyltrimethylammoniumbromid noch Bromwasserstoff abgespalten sein könnte, wenigstens nähern sich die Resultate mehr dem Körper $[C^5H^8BrN(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4$ mit 23,67 %, als der vermutheten Verbindung.

Die durch Zusatz von Goldchlorid aus obigen Chloriden erhaltene Verbindung wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und stellte alsdann ein klein krystallinisches, goldgelbes

Salz dar, welches schon in heissem Wasser schmilzt und sich darin schwer auflöst.

Die Resultate der Goldbestimmung, welche von letzteren Doppelsalzen ausgeführt wurden, gaben ebensowenig Aufschluss über die Zusammensetzung des fraglichen Einwirkungsproduktes, wie die der Platinbestimmung. Es müssen auch hier verschiedene Körper vorliegen, denn der Schmelzpunkt und der Goldgehalt erwiesen sich bei den fraktionirten Krystallisationen stets als verschieden.

So wurde aus der ersten Krystallisation der Schmelzpunkt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 98—103° gefunden, und gaben 0,2828 dieser Substanz 0,1046 Au = 36,98 % Au.

Durch weiteres Eindampfen erhielt ich noch eine zweite und dritte Krystallisation. Das Produkt der letzten Krystallisation begann bei 150° zu schmelzen, bis bei 170° alles geschmolzen war. 0,2262 der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,0844 Au = 37,75 % Au.

Aus einem anderen Einwirkungsprodukte fand ich den Schmelzpunkt des Goldsalzes zwischen 175—181°.

0,2107 dieser Substanz gaben 0,0838 Au = 39,77 % Au.

Hiervon abfiltrirt erhielt ich nach weiterem Eindampfen ein zweites Salz, welches zwischen 150°—190° schmolz. 0,2345 dieses Goldsalzes gaben 0,0923 Au = 39,48 % Au.

	Gefunden			
	I	II	III	IV
Au =	36,98	37,75	39,77	39,48

Berechnet für	
$C^5H^9Br^2N(CH^3)^3ClAuCl^3$	$C^5H^8BrN(CH^3)^3ClAuCl^3$
31,33 % Au	35,98 % Au.

Diese Versuche, wenigstens die Analysen des Perbromids zeigen, dass zunächst wohl ein Dibromid gebildet wird, welches aber von sehr labiler Natur ist, da es nicht gelingt, dasselbe analog dem Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid durch Kochen mit Alkohol aus seinem Perbromide zu isoliren.

Die erhaltenen Daten deuten darauf hin, dass eine weitere Abspaltung von Bromwasserstoff stattfindet.

Es scheint demnach mit steigendem Kohlenstoffgehalt auch die Zersetzbarkeit dieser Körper zuzunehmen.

Einwirkung von Amylenbromid auf Trimethylamin bei gewöhnlicher Temperatur.

Mein letzter Versuch bezweckte das Verhalten von Amylenbromid gegen Trimethylamin auch bei gewöhnlicher Temperatur kennen zu lernen.

Ich schloss zu diesem Behufe Amylenbromid mit zwei Molekülen Trimethylamin in 33% absolut = alkoholischer Lösung in ein Gefäss ein und überliess diese Mischung 3—4 Wochen vor Licht geschützt der Einwirkung.

Nach dieser Zeit hatte sich in der fast farblosen Flüssigkeit wieder ein Salz ausgeschieden, das nach dem Abwaschen mit absolutem Alkohol und Trocknen bei 100° einen Schmelzpunkt von 238° besass, und dessen Bromgehalt dem des Trimethylaminbromhydrats entsprach.

0,1811 der bei 100° getrockneten Verbindung verbrauchten nach dem Lösen in Wasser unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator 13 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitrat = 0,104 Br = 57,42 % Br.

Diese titrirte Lösung säuerte ich dann stark mit Salpetersäure an, um das Silberchromat in Lösung zu bringen und bestimmte das abfiltrirte Bromsilber noch gewichtsanalytisch:

Hierbei resultirten 0,2422 Ag Br = 0,10 3063 Br = 56,90 % Br.

Gefunden		Berechnet für
I	II	
		$N(CH^3)^3$ HBr
57,42 %	56,90 %	57,14 % Br.

Es reiht sich daher das Amylenbromid in seinem Verhalten gegen Trimethylamin vollkommen seinen Homologen, dem Propylenbromid, Isobutylenbromid und Pseudobutylenbromid mit Ausnahme des Aethylenbromids an, da durch alle diese Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur bromwasserstoffsaures Trimethylamin gebildet wird.

Werfen wir nun einen allgemeinen Ueberblick auf die erzielten Resultate unter Berücksichtigung der in dieses Arbeitsfeld einschlagenden Litteratur, so kann es uns nicht entgehen, dass auch hier eine gewisse Regelmässigkeit in der Einwirkungsweise der Olefinbromide auf Amine zu verzeichnen ist, wenn wir die Constitution des Bromids ins Auge fassen.

A. W. v. Hofmann hatte gefunden, dass sich die Halogenwasserstoffaether der einatomigen primären Alko-

hole direkt mit den Aminen zu Tetraalkylammoniumhalogen nach der Gleichung

$$N(CH^3)^3 + \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2Br \end{matrix} = N\begin{matrix} C^2H^5 \\ \equiv (CH^3)^3 \\ Br \end{matrix}$$

addiren.

E. Reboul[1]) hat dann später darauf aufmerksam gemacht, dass von den 3 isomeren Monobrompropylenverbindungen nur diejenige auf Amine addirend wirkt, welche die Gruppe CH^2Br enthält. Letzteres ist daher beim Allylbromid $CH^2Br - CH = CH^2$ der Fall, während

α Monobrompropylen $CH^2 - CH = CHBr$ und
β „ $CH^3 - CBr = CH^2$

nicht addiren. Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein der CH^2h-Gruppe als Bedingung zur Addition liefert das Vinylbromid $CH^2 = CHBr$, welches in freiem Zustande mit Trimethylamin nach Bode keine Verbindung giebt. Hiernach nimmt es auch nicht Wunder, dass nach meinen Untersuchungen Isocrotylbromid $CHBr = C\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$ sich obigen Angaben anschliesst. Die Haloidaether der sekundären und tertiären Alkohole geben daher nach E. Reboul[1]) ebenfalls keine Halogenverbindungen der Ammoniumbasen, sondern es spaltet sich ihr Halogen als Halogenwasserstoff ab, welches sich mit dem Amin verbindet, wenigstens reagiren in dieser Weise die ersten Glieder der Alkoholreihe, wie beim Isopropyljodid und Pseudobutylbromid gefunden wurde:

$$CH^3 - CHJ - CH^3 + N(C^2H^5)^3 = N(C^2H^5)^3\,HJ + CH^3 - CH = CH^2.$$

$$(CH^3)^3CBr + N(C^2H^5)^3 = N(C^2H^5)^3HBr + CH^2 = C(CH^3)^2.$$

Wie E. Reboul auf diese Gesetzmässigkeit bei den Monohalogensubstitutionsprodukten aufmerksam macht, so glaube ich eine Gesetzmässigkeit auch auf die Dihalogenadditionsprodukte der Olefine übertragen zu können, und eine direkte Addition mit Aminen von dem Vorhandensein zweier CH^2h-Gruppen abhängig zu machen. Dieses erhellt aus dem Verhalten des Aethylenbromids $CH^2Br - CH^2Br$

---

1) E. Reboul. C. r. 93. 69—72. Chem.-pharm. Centr.-Blatt 1881. 621.

und Trimethylenbromids $CH^2Br - CH^2 - CH^2Br$ gegen Trimethylamin, von welchem sie ein bezw. zwei Moleküle direkt addiren.

Eines dieser Bromatome, welche in Form von CH^2Br vorhanden sind, kann auch durch Hydroxyl ersetzt sein, da Aethylenchlorhydrin $CH^2OH - CH^2Cl$ und Trimethylenchlorhydrin $CH^2OH - CH^2 - CH^2Cl$ sich mit Trimethylamin direkt zu Cholin resp. Homocholin verbinden.

Auch kann, wie das Epichlorhydrin $CH^2-CH-CH^2Cl$ (mit O-Brücke) in seiner Einwirkung auf Triaethylamin zeigt, ein Halogenatom der Gruppe CH^2h und ein Wasserstoffatom der sekundären CH^2-Gruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt sein.

Nach den von E. Reboul[1]) früher ausgesprochenen und durch Versuche bestätigten Ansichten muss sich das Epichlorhydrin $CH^2-CH-CH^2Cl$ (mit O-Brücke) gegenüber dem Triaethylamin wie ein Haloidaether eines primären Alkohols verhalten, d. h. es muss ein quaternäres, sauerstoffhaltiges Ammoniumchlorid von der Formel

$$ClN\left[\begin{array}{l}(C^2H^5)^3\\ CH^2-CH-CH^2\\ \qquad\quad O\end{array}\right]$$

liefern, was nach den Versuchen des Verfassers auch thatsächlich der Fall ist.

Nicht allein das eine Halogenatom einer CH^2h-Gruppe lässt sich substituiren, ohne der direkten Vereinigung mit Trimethylamin zu hindern, sondern es scheint auch noch ein Wasserstoffatom der CH^2h-Gruppe durch einen aromatischen Rest ersetzt werden zu können, ohne dass hierdurch die Additionsfähigkeit beeinflusst wird. Hierfür spricht die von Bode[2]) gefundene Vereinigung von Styrolbromid, Phenylaethylenbromid, mit Trimethylamin. Dafür, dass beide Halogenatome als CH^2h-Gruppen vorhanden sein müssen,

---

1) E. Reboul. C. r 93. 421—24. Chem.-pharm. Centr.-Blatt 1881. 684.

2) J. Bode. Ann. 267. 298.

um direkt zu gleichen Molekülen sich mit Trimethylamin zu verbinden, spricht ferner, dass Aethylidenbromid $CH^3 - CHBr^2$, Propylenbromid $CH^2Br - CHBr - CH^3$, Isobutylenbromid $CH^2Br - CBr<^{CH^3}_{CH^3}$, Pseudobutylenbromid $CH^3 - CHBr - CHBr - CH^3$. Amylenbromid $CH^3 - CHBr - CBr<^{CH^3}_{CH^3}$ nicht die erwarteten direkten Additionsprodukte mit Trimethylamin geben, obwohl Propylenbromid und Isobutylenbromid einmal die Gruppe CH^2Br enthalten und daher auch nach der Ansicht E. Rebouls ein quaternäres Ammoniumbromid liefern müssten.

Nur das zweifach symmetrisch methylirte Aethylenbromid, das Pseudobutylenbromid, und das dreifach methylirte Aethylenbromid, das tertiäre Amylenbromid, verhalten sich insofern ähnlich dem Aethylenbromid und Trimethylenbromid, als auf ein Molekül Bromid zwei Moleküle Base, wenn auch nur in sehr geringem Umfange, addirt werden.

Propylenbromid, Isobutylenbromid, Pseudobutylenbromid und Amylenbromid spalten sämmtliche mit Trimethylamin Bromwasserstoff ab. Von den entstandenen Monohalogensubstitutionsverbindungen der Olefine reagirt das Pseudocrotylbromid gegen Trimethylamin gar nicht, das aus dem einfach methylirten Propylenbromid gebildete Monobrompropylen nur wenig, während die aus dem zwei- und dreifach methylirten Aethylenbromid hervorgegangenen Isocrotyl- und Valerylverbindungen bedeutend stärker auf Trimethylamin einwirken.

Am Schluss dieser Arbeit möge es mir gestattet sein, Herrn Prof. Dr. E. Schmidt meinen tiefgefühlten, ergebensten Dank abzustatten, da ich mich während des ganzen Verlaufs obiger Untersuchungen des lebhaftesten Interesses und der freundlichsten Unterstützung meines hochverehrten Lehrers erfreuen konnte.

Lebenslauf.

Ich, Gustav Kleine, bin am 13. Juli 1863 zu Dachtmissen, Kreis Burgdorf (Hannover) als Sohn des Mühlenbesitzers Kleine geboren und im evangelisch-lutherischen Glauben erzogen. Meine Schulbildung erhielt ich im Gymnasium zu Celle, welches ich als Ober-Sekundaner verliess, um die Apothekerkunst zu erlernen.

Nach Absolvierung einer dreijährigen Lehrzeit bei Herrn Apotheker Adolf Redeker in Neustadt a. Rbg. bestand ich am 24. März 1885 in Hannover die Gehülfenprüfung. Meine darauffolgende dreijährige Conditionszeit wurde durch Erfüllung der Militärdienstpflicht beim 2. Hannov. Inf.-Reg. No. 77 vom October 1886 bis 1887 unterbrochen. April 1889 bezog ich die Universität Marburg, wo ich am 5. November 1890 die pharmaceutische Staatsprüfung bestand. Hierauf widmete ich mich, nach Beendigung eines Nahrungsmittelpraktikums, weiteren wissenschaftlichen Studien und wurde zu Beginn des Sommersemesters 1892 als Unterrichts-Assistent am pharmaceutisch-chemischen Institute angestellt. Ferner arbeitete ich bakteriologisch unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Rubener.

Ich hörte während meiner Studienzeit die Vorlesungen der Herren Professoren Cohen, Goebel, Melde, E. Schmidt und des Privatdozenten Giesenhagen.

Allen diesen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Kleine, Gustav

Ueber Einwirkung von Aethylenbromid, Propylenbromid, Isobutylenbromid, Pseudobutylenbromid und Amylenbromid auf Trimethylamin

1893

Diss.chem. 25-94
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11586966-4